

**Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung
von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen
unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Hendrik Stein
aus Kirchen

1. Referent: Professor Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır
2. Referent: Professor Dr. rer. nat. Jürgen Krah
3. Referent: Professor Dr.-Ing. Axel Munack
eingereicht am: 12.09.2007
mündliche Prüfung (Disputation) am: 08.02.2008
Druckjahr 2008

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2003) Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE transactions 112:2447-2455

Krahl J, Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H (2004) Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. VDI-Berichte 1852:381-392

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2004) Emissionen und Umweltwirkungen von Biodiesel im Vergleich zu schwefelarmen Dieselmotorkraftstoffen. KTBL-Schrift 420:142-151

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2005) Influence of biodiesel and different petrodiesel fuels on exhaust emissions and health effects. In: Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J (eds) The biodiesel handbook. Champaign, Ill : AOCS Press, 175-182

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Herbst L, Kaufmann A, Bünger J (2005) Fuel design as constructional element with the example of biogenic and fossil diesel fuels. Agricultural engineering international: the CIGR Ejournal:11 S., [online] zu finden unter <<http://cigrejournal.tamu.edu/submissions/volume7/EE%2004%20008%20Munack%20final%20I%2025March2005.pdf>> [zitiert am 09.06.2005]

Krahl J, Munack A, Stein H, Schröder O, Hassaneen A (2005) Fuel economy and environmental characteristics of biodiesel and low sulfur fuels in diesel engines. Landbauforsch Völkenrode 55(2):99-106

Munack A, Capan E, Schröder O, Stein H, Krah J (2003) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 'Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselmotortreibstoff auf limitierte Emissionen'. Braunschweig:FAL, 33 S

Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Krah J, Bünger J (2005) Emissionen und Optimierungspotenziale neuer Dieselmotortreibstoffe. Landtechnik 60(3):144-145

Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Krah J, Bünger J (2005) Emissions and optimisation potentials for new diesel fuels. Landtechnik-Net 60(3):144-145. [online] zu finden unter <<http://ltnet.lv-h.de/Controller?actionClass=lv.ais.landtechnik.actions.LoadPDFData&language=2<id=2147018050> (Volltext)> [zitiert am 31.10.2005]

Munack A, Krah J, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2005) Neue Dieselmotortreibstoffe: Emissionen und Optimierungspotenziale. Agrartechn Forsch 11(1-3):43-48

Tagungsbeiträge

Krah J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2003) Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. In: Oxygenated and alternative fuels, and combustion and flow diagnostics. Warrendale, Pa, USA : Society of Automotive Engineers, 243-251

Krah J, Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H (2004) Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. In: Kraftstoffe der Zukunft : 2. Internationaler Fachkongress für Biokraftstoffe des BBE und der UFOP, 29./30. November 2004, Landesvertretung Niedersachsen, Berlin ; Tagungsbeiträge. Bonn: BBE, 12 ff

Krah J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2004) Influence of biogenic fuel on the exhaust gas and the health effects. In: Wang B (ed) Proceedings of 2004 CIGR International Conference, Oct. 11-14, 2004, Beijing, China ; CD-ROM. 9 ff

Munack A, Krahel J, Stein H, Schröder O (2003) Comparison of different fossil diesel fuels and biodiesel with respect to gaseous and particle emissions. In: ASAE 2003 Annual International Meeting, July 27-30, 2003, Las Vegas, Nevada. St Joseph, Mich: ASAE, S 9, 03-6038

Danksagung

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden in der Zeit von Oktober 1999 bis Oktober 2004 im Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig. Herrn Professor Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır danke ich an dieser Stelle für die Übernahme des Hauptreferates, seine hilfreichen Ratschläge sowie die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. rer. nat. Jürgen Krahel gilt mein Dank für die Überlassung des anspruchsvollen und interessanten Themas. Er hat die Arbeit stets mit viel Engagement begleitet und gefördert.

Herrn Professor Dr.-Ing. Axel Munack danke ich für die Gewährung eines großen wissenschaftlichen Freiraumes und für das entgegengebrachte Vertrauen bei der Bearbeitung der verschiedenen Forschungsprojekte.

Herrn Professor Dr. phil. Henning Hopf danke ich für die gute Zusammenarbeit sowie seine Bereitschaft als Mitglied der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe beziehungsweise den Kollegen des Institutes gilt mein Dank für die überaus gute Zusammenarbeit und deren Einsatz, ohne den diese Arbeit nicht hätte entstehen können. An erster Stelle steht hierbei Olaf Schröder. Namentlich seien außerdem Miriam Dutz, Emine Capan, Liane Herbst, Andreas Kaufmann, Martina Hickel, Michael Specht, Regine Wörner, Barbara Urban, Bettina Hübner, Karin Tamoschat-Depolt, Hermann Speckmann, Hans Schönfeld, Peer Bittner, Hans-Jürgen Helke, Michael Franke, Hartmut Heisig, Marco Hirsch und Thorsten Ahrens genannt.

Darüber hinaus danke ich Marco Grosser von der Volkswagen AG für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die gemeinsame Erarbeitung des Aufbaus beziehungsweise der Anwendung der modernen Partikelmesstechnik in der Emissionsforschung an Dieselmotoren.

Schließlich gebührt meiner Frau und meiner Familie besonderer Dank für alle Unterstützung und Geduld im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Vorveröffentlichungen	2
Danksagung.....	6
Inhaltsverzeichnis	7
0 Zusammenfassung	10
1 Einleitung.....	13
2 Aufgabenstellung	16
3 Stand der Forschung	17
3.1 Umweltrelevanz limitierter gasförmiger Abgaskomponenten.....	18
3.1.1 Kohlenmonoxid (CO)	19
3.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC).....	19
3.1.3 Stickoxide (NO _x)	20
3.2 Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung.....	22
3.2.1 Entstehungsprozess von Dieselpartikulat.....	23
3.2.1.1 Entstehung von Ruß im Brennraum.....	23
3.2.1.2 Bildung von Dieselpartikulat aus seinen Vorläufersubstanzen	28
3.2.1.3 Einflussgrößen auf die Entstehung von Dieselpartikulat	30
3.2.2 Eigenschaften von Dieselpartikulat	32
3.2.2.1 Zusammensetzung von Dieselpartikulat	32
3.2.2.2 Wirkungen von Dieselpartikulat	34
3.2.2.3 Messtechnische Charakterisierung von Dieselpartikulat	37
3.3 PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung.....	43
3.3.1 Entstehungsprozess von PAK.....	44
3.3.2 Eigenschaften von PAK.....	46
4 Grundlagen der verwendeten Aerosolmesstechnik	51
4.1 Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser.....	51
4.2 BERNER-Niederdruckimpaktor	55
4.3 Elektrischer Niederdruckimpaktor (ELPI)	58
4.4 Elektrischer Mobilitätsdurchmesser	60
4.5 Scanning-Mobility-Particle-Sizer (SMPS).....	64
5 Experimenteller Aufbau.....	67
5.1 Die Mercedes-Benz Versuchsmotoren und die verwendeten Testverfahren.....	67
5.2 Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes	72
5.3 Verwendete Kraftstoffe	77

6	Darstellung des chemisch analytischen Verfahrens.....	81
6.1	Die PAK-Analytik	81
6.2	Einzelaspekte der PAK-Analytik.....	83
6.2.1	Probenahme	83
6.2.2	Auswahl der Extraktionsmethode	85
6.2.3	Auswahl des internen Standards.....	85
6.2.4	Aufreinigung der Proben	86
6.2.5	Blindwert und Wiederfindung	88
7	Ergebnisse und Diskussion	90
7.1	Mercedes-Benz OM 904 LA.....	91
7.1.1	5-Punkte-Test – Kohlenmonoxid	91
7.1.2	5-Punkte-Test – Kohlenwasserstoffe.....	92
7.1.3	5-Punkte-Test – Stickoxide	93
7.1.4	5-Punkte-Test – Partikelmassenverteilung im unverdünnten Abgas.....	94
7.1.5	5-Punkte-Test – Partikelanzahlverteilungen im verdünnten und unverdünnten Abgas.....	95
7.1.6	Diskussion der Ergebnisse des 5-Punkte-Tests für den OM 904 LA	98
7.1.7	13-Stufen-Test – Kohlenmonoxid	102
7.1.8	13-Stufen-Test – Kohlenwasserstoffe.....	103
7.1.9	13-Stufen-Test – Stickoxide	106
7.1.10	13-Stufen-Test – Partikelmasse	107
7.1.11	13-Stufen-Test – Partikelmassenverteilungen im unverdünnten Abgas.....	108
7.1.12	13-Stufen-Test – Partikelanzahlverteilungen	109
7.1.13	Diskussion der Ergebnisse des 13-Stufen-Tests und Vergleich mit den Ergebnissen des 5-Punkte-Tests für den OM 904 LA.....	112
7.2	Mercedes-Benz OM 906 LA.....	116
7.2.1	13-Phasen-Test – Kohlenmonoxid	117
7.2.2	13-Phasen-Test – Kohlenwasserstoffe.....	118
7.2.3	13-Phasen-Test – Stickoxide	119
7.2.4	13-Phasen-Test – Partikelmasse	120
7.2.5	13-Phasen-Test – Partikelmassenverteilung im verdünnten und unverdünnten Abgas sowie Partikelanzahlverteilung im verdünnten Abgas...	120
7.2.6	13-Phasen-Test – Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	125
7.2.7	Diskussion der Ergebnisse des 13-Phasen Tests für den OM 906 LA	131
8	Glossar.....	139

9 Literaturverzeichnis	143
10 Anhang	165
10.1 Kraftstoffanalysen.....	165
10.3 Zusätzliche Abbildungen OM 904 LA.....	173
10.2 PAK-Ergebnisse und HPLC-Methodenparameter	175

0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Partikelemissionen aus der motorischen Verbrennung von verschiedenen Dieselmotoren und Biodiesel einer differenzierten physikalischen und chemischen Charakterisierung unterzogen. Die Untersuchungen fanden in der Zeit von Oktober 1999 bis Oktober 2004 am Institut für Technologie und Biosystemtechnik an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig statt. Hierzu standen zwei Nutzfahrzeugmotoren und insgesamt acht verschiedene Kraftstoffe zur Verfügung.

Für den gemäß Abgasstufe EURO II zertifizierten Mercedes-Benz Motor OM 904 LA konnte auf zwei herkömmliche Dieselmotoren (DK1 und DK2), die sich vor allem durch unterschiedliche Schwefelgehalte auszeichneten, und Biodiesel auf der Basis von Rapsöl (RME1) zurückgegriffen werden. Die Kraftstoffe für den Mercedes-Benz Motor OM 906 LA (EURO III) erfüllten neben einem Schwefelgehalt unterhalb von 10 ppm auch die übrigen Vorgaben der europäischen Kraftstoffqualitätsrichtlinie 2003/17/EG hinsichtlich Cetanzahl, Dichte, Siedeverlauf und Gehalt an polyzyklisch aromatischen Kohlenwasserstoffen vorfristig. Im Einzelnen handelte es sich um zwei herkömmliche mineralische Dieselmotoren (DK3 und DK4) deren Unterschiede vor allem im Bereich Aromatengehalt und Cetanzahl lag, einen stark aromatenreduzierten und fast schwefelfreien schwedischen Dieselmotor (MK1), einen synthetischen Kraftstoff aus Erdgas (GTL) und einen Biodiesel (RME2) auf Rapsölbasis.

Gegen Ende der Erarbeitung und Auswertung der hier vorgestellten Ergebnisse wurde festgestellt, dass eine Arbeit mit ähnlicher Aufgabenstellung von Rothe (2006) bei der MAN Nutzfahrzeuge AG in Nürnberg in der Zeit von Juni 2000 bis Dezember 2004 erstellt worden war. Im Gegensatz zu Rothe (2006), der mit verschiedenen gemäß EURO IV zertifizierten MAN-Motoren gearbeitet hat, beziehen sich die hier vorgestellten Ergebnisse auf die eingangs bereits eingeführten Mercedes-Benz Motoren gemäß EURO II bzw. EURO III. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen verstärkt auf die Dissertation von Rothe (2006) Bezug genommen, um die Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede herauszustellen. Die Gleichzeitigkeit beider Arbeiten unterstreicht die Aktualität des Themas und zeigt darüber hinaus auch das besondere Interesse der Industrie an der detaillierten Analyse der Partikelemissionen von Nutzfahrzeugmotoren.

Im Folgenden werden die an der FAL gefundenen Gesamtergebnisse im Hinblick auf die einzelnen Abgaskomponenten und die jeweiligen Motoren kurz zusammengefasst. Bei den *Kohlenmonoxidemissionen* stellte es sich heraus, dass sowohl RME1 beim OM 904 LA als auch RME2 beim OM 906 LA tendenziell zu einer Verringerung der Emissionen gegenüber den anderen Testkraftstoffen führte. Der EURO II-Grenzwert bzw. der EURO III-Grenzwert wurde mit allen Kraftstoffen sicher eingehalten. Auch die *Kohlenwasserstoffemissionen* lagen für beide Motoren und alle Testkraftstoffe deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Grenzwerte. Während RME1 beim OM 904 LA eine spürbare Reduktion der HC-Emissionen gegenüber DK1 und DK2 bewirkte, konnten für den OM 906 LA sowohl für RME2 als auch DK4 und GTL entsprechende Absenkungen gegenüber DK3 bzw. MK1 festgestellt werden. Hinsichtlich der *Stickoxidemissionen* wurden für beide Motoren und die entsprechend angewendeten Testverfahren beim Einsatz von RME1 bzw. RME2 Emissionssteigerungen gemessen, die im Falle des OM 906 LA sogar zu einer Überschreitung des EURO III-Grenzwertes führten. Dagegen konnten beim OM 906 LA durch die Verwendung von GTL und MK1 Emissionsvorteile bei den NO_x -Emissionen erzielt werden. Biodiesel konnte bei der nach den gesetzlichen Vorgaben aus dem verdünnten Abgas bestimmten *Partikelmasse* bei beiden Motoren eine zusätzliche Absenkung gegenüber den herkömmlichen Dieselmotoren bewirken. Daneben senkte auch GTL den Partikelmasseausstoß beim OM 906 LA signifikant. Gleichzeitig wurden mit allen Testkraftstoffen die gesetzlichen Abgasgrenzwerte eingehalten.

Die Ergebnisse der differenzierten Analytik der Partikelemissionen im unverdünnten Abgas mittels Impaktor beim OM 904 LA zeigten, dass bei Biodiesel der Anteil ausheizbarer Masse die Emissionen dominierte. Darüber hinaus zeigten die anhand des SMPS-Systems bestimmten Partikelanzahlverteilungen aus dem verdünnten und unverdünnten Abgas Emissionsmaxima im Bereich zwischen etwa 40 und 80 nm elektrischen Mobilitätsdurchmessers. Für den OM 906 LA korrelierte der mittels Impaktor bestimmte Partikelmassenausstoß aus dem Rohabgas trotz der im Vergleich zur Partikelmassebestimmung aus dem verdünnten Abgas abweichenden Beprobung besonders gut. Der direkte Vergleich ließ Rückschlüsse auf die Alterung der Partikel bzw. letztlich den Anteil kondensierbarer Bestandteile im Abgas des jeweiligen Kraftstoffes zu. Während sich die Masse für RME2 aus dem Rohabgas auf dem Weg zur Partikelmasseprobenahmestelle im verdünnten Abgas verdoppelte, erhöhte sich für DK4 die Masse um den Faktor 1,5 und für die der restlichen Kraftstoffe nur um etwa 1,3. Offensichtlich besteht das Biodieselabgas aus einem höheren Anteil kondensierbarer Bestandteile als die übrigen Testkraftstoffe. Die durch den Impaktor ermittelten Emissionsschwerpunkte der Kraftstoffe lagen für alle Kraftstoffe zwischen 30 und 60 nm bzw. 60 und 125 nm aerodynami-

schem Partikeldurchmesser. Bei keinem Kraftstoff wurde ein spezifisches von den anderen abweichendes Emissionsmuster entdeckt. Der *ELPI* unterstrich die Befunde hinsichtlich der gefundenen Unterschiede bei den Masseemissionen. Darüber hinaus zeigte er durch die sekundliche Auflösung der Messwerte das Emissionsverhalten des Motors mit den verschiedenen Kraftstoffen während des gesamten ESC-Tests. Generell betrachtet ließ sich trotz der zum Teil erheblichen Unterschiede bei den Kraftstoffeigenschaften kein systematischer Einfluss auf die Partikelmassenemissionen aus dem verdünnten und unverdünnten Abgas herausarbeiten. Lediglich eine Einteilung in sauerstoffhaltige und nicht sauerstoffhaltige Kraftstoffe erschien in Anbetracht des in der Literatur diskutierten Sauerstoffeinflusses auf das Partikelergebnis sinnvoll.

In der Summe zeigten die *PAK-Emissionsergebnisse* eine Aufteilung der Kraftstoffe in drei Gruppen. DK4 und MK1 emittierten am meisten partikelgebundene PAK. Danach folgten mit deutlichem Abstand DK3 und GTL, bevor mit RME2 das größte Reduktionspotenzial erzielt wurde. Es fand sich kein größenspezifisches PAK-Spektrum, welches spezielle polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in bestimmten Größenbereichen bevorzugte oder benachteiligte. Phenanthren und Pyren waren unabhängig von der Größenklasse bei allen Kraftstoffen die bevorzugt an der Partikelphase des unverdünnten Abgases adsorbierten PAK. Die Bewertung der toxikologischen oder epidemiologischen Konsequenzen aus den vorliegenden Ergebnissen bleibt weiteren Forschungsarbeiten vorbehalten.

Abhängig vom jeweils untersuchten Abgasparameter ergaben sich Resultate, die für die einzelnen Kraftstoffe sowohl zu Emissionsvor- als auch zu Emissionsnachteilen führten. Abgesehen von einer signifikanten Verschlechterung in Bezug auf die Stickoxidemissionen und punktuellen Erhöhungen bei den Partikelanzahlkonzentrationen, konnte der regenerative Kraftstoff Biodiesel bei beiden Motoren zu erheblichen Verbesserungen des Emissionsverhaltens beitragen. Auch für GTL fielen die Verbesserungen des Emissionsverhaltens in der Summe eindeutig positiv aus. Beide Kraftstoffe unterstreichen die Bedeutung und das Potenzial einer systematischen Kraftstoffforschung als Beitrag zur weiteren Reduktion der Abgasemissionen bei der motorischen Verbrennung.

1 Einleitung

In Zeiten, in denen der Rohölpreis auf dem Weltmarkt besonders hoch ist und der Klimawandel als unstrittig gilt, wird in der Öffentlichkeit das Thema „nachhaltige Mobilität“ verstärkt diskutiert. Insofern ist es kaum verwunderlich, dass sich der Anteil von verbrauchsarmen Dieselmotoren an neu zugelassenen Fahrzeugen in Deutschland seit einigen Jahren deutlich erhöht hat und 2005 schon bei ca. 43 % lag (Kraftfahrtbundesamt, 2006). Seitens der Motorenhersteller wird an den unterschiedlichsten Kraftstoffstrategien gearbeitet, um Lösungen für endliche Treibstoffvorkommen und die damit verbundenen Importabhängigkeiten sowie die weitere Minimierung klimarelevanter Emissionen zu finden. Wasserstoff wird zum Teil als der Kraftstoff der Zukunft gesehen, dessen flächendeckender Einsatz allerdings nicht vor 2050 erwartet wird (Paschek, 2003). Stattdessen wird von der Weiterentwicklung herkömmlicher und der Herstellung vollsynthetischer Kraftstoffe ausgegangen, die im Zusammenspiel mit der Verbesserung der Motorentechnik in der Übergangszeit einen wesentlichen Beitrag zur Verbrauchs- und Emissionssenkung leisten sollen.

Die Royal Dutch/Shell Gruppe beispielsweise setzt auf die Produktion von „Gas-to-Liquid“-Treibstoffen (GTL), die aus Erdgas mittels Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden (Shell, 2003). Das Produktionsverfahren ermöglicht es hierbei, sowohl Dieselmotoren, Benzin für Ottomotoren als auch Grundsubstanzen für die chemische Industrie zu synthetisieren (Alleman und McCormick, 2003). Besonders vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang die durch den Produktionsprozess mögliche Einflussnahme auf die Zusammensetzung des Kraftstoffes. Daraus erhoffen sich die Motorenentwickler eine deutliche Optimierung des Verbrennungsverlaufs. Laut Fahrzeugherstellerangaben sollen selbst heute gängige Diesellaggregate im Betrieb mit GTL-Treibstoffen signifikant niedrigere Schadstoffemissionen herbeiführen (Volkswagen, 2006; DaimlerChrysler, 2005).

Die Firmen CHOREN Biomass GmbH, DaimlerChrysler AG und Volkswagen AG verfolgen in einem sehr ähnlichen Gemeinschaftsprojekt die Herstellung von „Biomass-to-Liquid“-Treibstoffen (BTL) für die zum Beispiel Restholz oder Mais als Ausgangssubstanzen dienen können (Trechow, 2003; Bartsch, 2004). Dieser Ansatz berücksichtigt somit vor allem nachwachsende Rohstoffe. Auch hierbei wird der Fischer-Tropsch-Prozess zur Synthese der Treibstoffe verwendet. Dem Pkw- oder Lkw-Nutzer in Deutschland stehen diese Fischer-Tropsch-Kraftstoffe (FTK) allerdings noch nicht an den Tankstellen zur Verfügung. Lediglich

Beimischungen im einstelligen Prozentbereich von GTL-Produkten in herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff sind zurzeit schon verfügbar (Shell, 2004). Größere Mengen stehen aufgrund fehlender Produktionskapazitäten noch nicht bereit und es lässt sich schwer vorhersagen, wann reine FTK flächendeckend erhältlich sein werden. Nichtsdestotrotz ist dieser eingeschlagene Weg ein wichtiger Beitrag in Richtung nachhaltiger Mobilität.

Daneben spielt aber immer noch die Weiterentwicklung des mineralischen Dieselmotorkraftstoffes eine bedeutende Rolle. In der Europäischen Union (EU) gilt seit Mai 1993 die Europannorm EN 590 für Dieselmotorkraftstoffe, die über die Jahre hin die gestellten Anforderungen weiter erhöht hat. Insbesondere die Grenzwerte für den Schwefelgehalt und die Cetanzahl wurden hierbei verschärft (Mollenhauer, 2002; DieselNet, 2004a). Dies hatte und hat zur Folge, dass die Mineralölindustrie beständig an der Kraftstoffoptimierung arbeitet und dies heute in enger Zusammenarbeit mit den Motorenentwicklern tut. In Schweden hat sich beispielsweise dadurch eine Kraftstoffqualität (MK1) etabliert, die sich durch einen besonders niedrigen Schwefel- (< 10 ppm) und Aromatengehalt (< 5 Vol-%) auszeichnet.

Im Bereich alternativer Kraftstoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe hat sich seit Anfang 1990 vor allem Biodiesel durchgesetzt, der in Deutschland überwiegend aus Raps gewonnen wird. Das Rapsöl wird in einem Umesterungsprozess zu Rapsölmethylester (RME) umgewandelt und ist dadurch in herkömmlichen Dieselmotoren einsetzbar, sofern der Motorenhersteller hierfür die Freigabe erteilt hat. Seit November 2003 gilt in Europa für Fettsäuremethylester (FAME) als Treibstoff die Europannorm EN 14214 zur Qualitätssicherung, die das Rohstoffspektrum nicht ausschließlich auf Raps beschränkt. Der Biodieselabsatz wird im Jahr 2006 auf ca. 2,5 Mio. t geschätzt (Evers, 2006) und entspricht damit schon einem Anteil von etwa 7,8 % am Gesamtdieselmotorkraftstoffbedarf Deutschlands. Generell soll sich aufgrund der von der Europäischen Union erlassenen Richtlinie zur „Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“ (Richtlinie 2003/30/EG) der Anteil biogener Treibstoffe sukzessive von 2 % im Jahre 2005 bis auf 5,75 % im Jahre 2010 erhöhen. Diese Maßnahmen tragen zum einen den Vereinbarungen des Kyoto-Protokolls zur Minderung klimarelevanter Treibhausgase (UNFCCC, 1997) und zum anderen dem verstärkten Bewusstsein für die Abhängigkeit von Rohölimporten Rechnung.

Einen weiteren wichtigen Aspekt im Zusammenhang mit nachhaltiger Mobilität stellen die Abgasemissionen dar. Insbesondere der Dieselmotor steht mit seinem Ausstoß an Partikulat immer wieder im Mittelpunkt der Diskussion. In Fachkreisen besteht große Uneinigkeit über

die Bewertung der gesundheitlichen Wirkungen der emittierten Partikel. Während einige Autoren der Meinung sind, dass für toxische Wirkungen ein Schwellenwert erreicht werden muss, der mit modernen Dieselmotoren gemäß EURO-IV-Abgasnorm kaum noch wahrscheinlich ist (Bruch, 2003; Lenz, 2004; Schindler, 2005), sprechen andere vom Verlust an Lebenslänge und großer Gefährdung durch Dieselruß (Schuh, 2002; Wichmann, 2003; Helmers, 2004; Peters, 2005). Eine wesentliche Reaktion auf diese Auseinandersetzung seitens der Motorenhersteller ist in jüngster Zeit die verstärkte Einführung von Partikelfiltersystemen im Pkw-Bereich. Im Nutzfahrzeugsektor konzentriert sich der Einsatz von Filtertechnologien noch auf Einzelmaßnahmen an Omnibusflotten für den Innenstadteinsatz (Mayer, 2004), bekommt aber generell im Nutzfahrzeugbereich mehr und mehr Relevanz. So stattet der Nutzfahrzeughersteller MAN seine EURO IV Common-Rail-Motoren serienmäßig mit dem sogenannten PM KAT Partikelfilter aus (MAN, 2007) und in der Schweiz besteht beispielsweise seit September 2002 für alle Baumaschinen auf zeitintensiven Großbaustellen in dichtbesiedelten Regionen die Verpflichtung zur Verwendung von Dieselpartikelfiltersystemen (BUWAL, 2002).

Zur Erweiterung der vorhandenen Datenbasis wurden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit die Abgasemissionen zweier gängiger Nutzfahrzeugdieselmotoren nach EURO II- und EURO III-Abgasnorm näher untersucht. Neben den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten wurden insbesondere die Partikelemissionen detailliert analysiert und für den EURO III-Motor zusätzlich die damit zusammenhängenden Gehalte der Partikelphase an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

2 Aufgabenstellung

Ausgangspunkt für die Aufgabenstellung der hier vorliegenden Arbeit sind zwei wesentliche Aspekte im Bereich der Forschung an Dieselmotoremissionen. Einerseits soll ein Beitrag zur Erweiterung der Datenbasis über die differenzierten Partikelemissionen gängiger Dieselmotoren geleistet werden, um damit bspw. Epidemiologen bei der Abschätzung gesundheitlicher Risiken durch Dieselpartikulat zu unterstützen. Andererseits soll das Emissionsverhalten moderner, zum Teil noch nicht marktrelevanter Dieselmotoren unter Berücksichtigung der jeweiligen Kraftstoffeigenschaften und der dadurch verursachten Partikelemissionen charakterisiert werden.

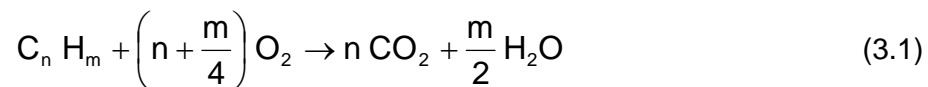
Hierzu soll im Rahmen dieser Arbeit das Emissionsverhalten zweier Nutzfahrzeugmotoren gemäß der Abgasstufen EURO II und EURO III analysiert werden. Ein besonderer Schwerpunkt der Untersuchungen soll hierbei auf der differenzierten physikalischen und chemischen Analytik der Partikelemissionen bei Verwendung unterschiedlicher Dieselmotoren liegen. Neben der Größenklassierung des Partikulats soll der Frage nachgegangen werden, wie sich die Verteilung der PAK für unterschiedliche Größenklassen des Partikelspektrums darstellt und ob bestimmte Partikelfractionen von bestimmten PAK bzw. PAK-Mustern dominiert oder bevorzugt werden. Insbesondere für diese Untersuchungen muss ein PAK-Analyseverfahren mit einfacher Handhabbarkeit, hoher Zuverlässigkeit und möglichst geringem zeitlichem Aufwand entwickelt werden.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen sollen zusätzlich die gesetzlich limitierten Abgasparameter Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Partikelmasse berücksichtigt werden.

Als Kraftstoffmatrix für den gemäß Abgasstufe EURO II zertifizierten Motor stehen ein besonders schwefelhaltiger als worst-case Kraftstoff und ein schwefelreduzierter herkömmlicher Dieselmotoren sowie ein Rapsölmethylester zur Verfügung. Für den gemäß Abgasstufe EURO III zertifizierten Motor werden zwei herkömmliche Dieselmotoren, ein stark aromatenreduzierter und fast vollständig entschwefelter schwedischer Dieselmotoren, ein vollsynthetischer Dieselmotoren und Biodiesel auf Rapsölbasis ausgewählt.

3 Stand der Forschung

Die Verbrennung in Dieselmotoren unterscheidet sich prinzipiell von der in Ottomotoren durch die Art der Gemischbildung und der Zündung. Während in Ottomotoren das brennbare, gasförmige Kraftstoff-Luft-Gemisch durch eine im Brennraum angebrachte Zündkerze zur Explosion gebracht wird, sorgt im Dieselmotor die hohe Kompression für eine Selbstzündung von Luft und flüssigem Kraftstoff. Darüber hinaus ist das mittlere Kraftstoff-Luft-Verhältnis beim Dieselmotor deutlich kleiner als beim Ottomotor und führt dadurch zu von vornherein niedrigeren Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Abgas (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Allerdings ist der Verbrennungsprozess des Dieselmotors theoretisch weniger gut erfasst als der des Ottomotors, weil beispielsweise der erforderliche Phasenübergang des flüssigen Kraftstoffes in die Gasphase oder die Prozesse an den Phasengrenzen zu zusätzlicher Komplexität beitragen (Warnatz et al., 2001). Beide Verfahren werden seit mehr als 100 Jahren stetig weiterentwickelt, um dem Idealbild der vollständigen Verbrennung gemäß Gleichung 3.1 näher zu kommen und damit sowohl die Effizienz der Motoren als auch deren Umwelteigenschaften zu optimieren.



Leider emittieren auch noch moderne Verbrennungsmotoren weiterhin Abgase, die neben den dominierenden Hauptkomponenten Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), teilverbrannte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Aldehyde, Ketone sowie Kohlenmonoxid (CO) und thermische Crackprodukte wie zum Beispiel Acetylen, Ethylen, Wasserstoff, Ruß sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten (Bosch, 2002). Des Weiteren entstehen Nebenprodukte wie zum Beispiel Stickoxide (NO_x) oder Schwefeloxide (SO_x). Die exakte Anzahl an verschiedenen Einzelverbindungen ist nicht bekannt. Die Abgaszusammensetzung variiert zusätzlich in Abhängigkeit von der Motorbelastung. Tabelle 3-1 gibt hierzu typische Werte für einen Dieselmotor wieder.

Tabelle 3-1: Typische Werte für die Zusammensetzung von Dieselmotorabgas (Bosch, 2002)

Abgasbestandteil	bei Leerlauf	bei höchster Leistung
Stickoxide (NO _x)	50...200 ppm	600...2500 ppm
Kohlenwasserstoffe (HC)	50...500 ppm	< 50 ppm
Kohlenmonoxid (CO)	100...450 ppm	350...2000 ppm
Kohlendioxid (CO ₂)	< 3,5 Vol.-%	12...16 Vol.-%
Wasserdampf (H ₂ O)	2...4 Vol.-%	< 11 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	~ 18 Vol.-%	2...11 Vol.-%
Stickstoff (N ₂) u.a.	Rest	Rest

Dass die bei der motorischen Verbrennung entstehenden Abgaskomponenten gesundheits- und umweltschädliche Wirkungen nach sich ziehen, ist seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts bekannt. Vor allem in den USA, Japan und der Europäischen Union wurden und werden deshalb von Seiten des Gesetzgebers der Ausstoß der gasförmigen Abgasbestandteile CO, HC und NO_x sowie der emittierten Partikelmasse limitiert. Dabei stützen sich die erlassenen Grenzwerte jeweils auf speziell entwickelte Testverfahren, die zum einen die Verwendung des Motors in unterschiedlichen Fahrzeugtypen und zum anderen seine zu erwartende Beanspruchung simulieren sollen. In der EU galten beispielsweise für dieselmotriebene Nutzfahrzeuge über 3,5 t zulässiges Gesamtgewicht seit Oktober 2000 Emissionsgrenzwerte gemäß EURO III, die im Oktober 2005 von der nächsten Stufe EURO IV abgelöst wurden. Als Testverfahren für EURO IV sind dabei ein Stationär- (European Stationary Cycle - ESC), ein Transient- (European Transient Cycle - ETC) und ein Abgastrübungstest (European Load Response – ELR) vorgeschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Motoren entsprachen den Abgasnormen gemäß EURO II und EURO III und wurden für die Untersuchungen im 13-Stufen-Test (ECE-R 49), im 5-Punkte-Test oder im 13-Phasen-Test (ESC) betrieben. Die Details des experimentellen Aufbaus werden in Kapitel 5 besprochen. Zuvor soll die Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen mit besonderem Schwerpunkt auf Partikeln und PAK diskutiert werden.

3.1 Umweltrelevanz limitierter gasförmiger Abgaskomponenten

Von Seiten des Gesetzgebers ist der Ausstoß der gasförmigen Abgasbestandteile Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide gesetzlich reglementiert (Richtlinie 88/77/EWG, 2001). Im Folgenden sollen die human- und ökotoxikologischen Eigenschaften der Verbindungen kurz erläutert werden.

3.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Bei der dieselmotorischen Verbrennung entsteht CO überwiegend in Brennraumzonen mit einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis kleiner eins. Zum überwiegenden Teil wird das Kohlenmonoxid allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlendioxid umgesetzt (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

CO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das geringfügig leichter als Luft ist. Seine wesentlich toxische Wirkung beruht auf der Blockierung des Hämoglobins im Blutkreislauf, das somit nicht mehr für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht. Die Affinität des CO zum Eisen des Hämoglobins ist etwa 250-mal höher als die des Sauerstoffs. Schon 0,3 Vol.-% in der Atemluft können innerhalb weniger Minuten tödlich wirken (Bosch, 2002). Aufgrund der ständigen Eliminierung von Kohlenmonoxid aus der Atmosphäre durch Oxidationsprozesse mit Hydroxylradikalen zu Kohlendioxid und dem bodennahen Abbau durch Bodenbakterien spielt es in der Ökotoxikologie keine Rolle (Marquardt und Schäfer, 1994).

Bezogen auf die durch den Verkehr in Deutschland verursachten CO-Emissionen im Jahre 2002 trugen Diesel-Pkw lediglich zu 2,5 % und Lkw zu 5,0 % zur Gesamtmenge bei (VDA, 2004). Tendenziell wird erwartet, dass die jährlich verursachte Luftbelastung durch den Verkehr weiter zurückgeht und in der Hauptsache durch Ottomotoren generiert wird.

3.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid verursachen die Kohlenwasserstoffe teilweise erhebliche ökotoxikologische Wirkungen. Diese bestehen vor allem in deren Beitrag zur Fotooxidantienbildung („Sommersmog“). Aufgrund fotochemischer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden entstehen unter anderem bodennahes Ozon sowie Aldehyde und Ketone (DieselNet, 1999 und 2000; Mollenhauer, 2002). Diese Substanzen können zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen des Atemtraktes sowie einer Erhöhung des Risikos von Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen (DieselNet, 2000). Direkte Vergiftungen mit Kohlenwasserstoffen kommen eigentlich nur bei Unfällen im Haushaltsbereich durch versehentliches Verschlucken, den inhalativen Missbrauch zur Erlangung von Rauschzuständen oder im Falle von Suizidversuchen vor. In diesen Fällen ist die Toxizität der Kohlenwasserstoffe in aller Regel eine Funktion der Viskosität, Flüchtigkeit, Oberflächenspannung und dem chemischen Reaktionsvermögen der Seitenketten. Je geringer die Viskosität der Komponente ist, umso leichter kann sie sich durch Oberflächenspreitung im Organismus verteilen und toxisch wirken (Johnson und Barron, 2005). Vergiftungserscheinungen machen sich vor allem als Atem-

wegsstörungen, Beeinträchtigungen des zentralen Nervensystems oder Herz-Kreislaufbeschwerden bemerkbar. Da es sich bei den Kohlenwasserstoffen nicht um eine einzelne Verbindung handelt, sondern um eine Vielzahl unterschiedlichster Substanzen, erstreckt sich auch das Wirkungsspektrum auf die menschliche Gesundheit über einen Bereich von unbedenklich harmlos bis hin zu hochgradig toxisch oder krebserregend.

Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas entstehen vor allem, wie schon eingangs in Kapitel 3 erwähnt, durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen bspw. in Wandnähe kommt (Hackbarth und Merhof, 1998). Die vom Dieselmotor emittierten Kohlenwasserstoffe gelangen entweder gasförmig oder als am Partikulat anhaftende organisch lösliche und unlösliche Verbindungen in die Umwelt. Gesetzliche festgelegte Grenzwerte für HC beziehen sich immer auf die gasförmigen Emissionen und unterscheiden hierbei je nach Testmethode und Grenzwertstufe in totale HC (THC) oder Nicht-Methan HC (NMHC). Bei den NMHC wird Methan aufgrund seiner Unterschiedlichkeit in der Bedeutung für die atmosphärischen Wirkungen gegenüber den übrigen Kohlenwasserstoffen nicht mit berücksichtigt bzw. bewusst ausgeklammert. Der Beitrag des Methans zur Sommersmog-Bildung ist vernachlässigbar. Demgegenüber spielt es eine wesentlich bedeutsamere Rolle als anthropogenes Treibhausgas mit einem 23-fach höheren Treibhauspotenzial als CO_2 (Stroh, 2004a). Dieselmotoren emittieren allerdings insgesamt gesehen sehr wenig Methan. Gemäß EPA (1997) bestehen bspw. die von Nutzfahrzeugdieselmotoren emittierten THC zu 98 % aus NMHC. Wesentlich bedeutsamer ist die Rolle der Landwirtschaft, die für etwa 66 % der Gesamtemissionen verantwortlich ist (Stroh, 2004a). In der Stratosphäre kann Methan darüber hinaus als Vorläufersubstanz zur Bildung freier Radikale dienen und dadurch den Ozonabbau begünstigen (Stroh, 2004b).

Im Jahre 2002 verursachten Diesel-Pkw ca. 4 % und Lkw etwa 31 % aller durch den Verkehr verursachten HC-Emissionen (VDA, 2004). Bezogen auf diese Schadstoffklasse verursachen Ottomotoren nur geringfügig mehr als Dieselmotoren. Insgesamt sehen Prognosen auch für die Kohlenwasserstoffe eine abnehmende Tendenz in den kommenden Jahren (Umweltbundesamt, 2003).

3.1.3 Stickoxide (NO_x)

Bei den Stickoxiden handelt es sich vor allem um die beiden Gase Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), wobei NO in direkteinspritzenden Dieselmotoren für gut 70 bis

90 % der Gesamtstickoxidemissionen verantwortlich ist (DieselNet, 2002). Sie werden während der Verbrennung im Dieselmotor bevorzugt unter hohen Temperaturen in sauerstoffreichen Regionen gebildet. Der hierfür zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wird in der Literatur als ZELDOVICH-Reaktion beschrieben (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001) und mit den Gleichungen 3.2 bis 3.5 wiedergegeben.



Die Reaktion 3.3 benötigt eine sehr hohe Aktivierungsenergie, woraus verständlich wird, dass die Bildung von „ZELDOVICH-NO“ bzw. „thermischem NO“ nur bei hohen Temperaturen (> 2000 K) stattfinden kann. Neben diesem Mechanismus existiert ein weiterer, der die Entstehung „prompten NO's“ beschreibt und nach seinem Entdecker auch als „FENIMORE-Reaktion“ in der Literatur zu finden ist (Warnatz et al., 2001). Promptes NO spielt in der dieselmotorischen Verbrennung eher eine untergeordnete Rolle. Formel 3.6 zeigt die Reaktion eines CH-Radikals mit Luftstickstoff:



Dem gebildeten Stickstoffradikal stehen dann verschiedene Wege der Weiterreaktion offen. Bevorzugte Bildungsprodukte sind das „prompte NO“ gemäß Gleichung 3.4 und die Rückreaktion zum Stickstoffmolekül N_2 . Die Reaktion 3.6 benötigt zur Überwindung der Aktivierungsenergie lediglich Temperaturen um die 1000 K, setzt allerdings die Anwesenheit von CH-Radikalen voraus und damit eine brennstoffreiche Umgebung.

NO ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das sich in der Atmosphäre schnell in NO_2 umwandelt. Toxikologisch spielt es aufgrund dieser Reaktion kaum eine Rolle. Bedeutender ist das Stickstoffdioxid. Aufgrund seiner verhältnismäßig schlechten Wasserlöslichkeit, dringt es im Atemtrakt bis in den Alveolarbereich vor und wird dort fast vollständig absorbiert. Beim Übergang in die Blutbahn bilden sich dann salpetrige Säure und Salpetersäure, womit es zu Zellschädigungen kommt. NO_2 ist ein rotbraunes, stechend riechendes und giftiges Gas. Schon bei einer Raumluftkonzentration von 100 ppm entwickeln sich nach einer Stunde lebensbedrohliche toxische Symptome. Hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung gelten die Stickoxide in Verbindung mit Kohlenwasserstoffen bei Sonneneinstrahlung als Smog-Bildner durch die Bildung troposphärischen Ozons. Des Weiteren sorgen sie mit für den Abbau stra-

tosphärischen Ozons und die Entstehung sauren Regens (Marquardt und Schäfer, 1994; Hackbarth und Merhof, 1998; Warnatz et al., 2001; Bosch, 2002; Fernando et al., 2006).

Der gesamte globale Straßenverkehr ist mit einem Anteil von 17,5 % an den anthropogen verursachten NO_x -Emissionen beteiligt (Mollenhauer, 2002). Bezogen auf den deutschen Verkehrssektor waren Diesel-Pkw für 9 % und Lkw für 53 % des Stickoxidausstoßes des Verkehrs im Jahre 2002 verantwortlich (VDA, 2004). Damit dominieren Dieselaggregate diese Schadstoffgruppe deutlich gegenüber den Ottomotoren.

3.2 Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung

Bevor im Folgenden der Entstehungsprozess dieselmotorischer Partikelemissionen erörtert wird, soll vorab der Begriff Partikel näher beschrieben werden.

Partikel spielen nicht nur im Zusammenhang mit Verbrennungsmotoren und hier insbesondere Dieselmotoren eine wichtige Rolle, sondern entstehen im Zuge vieler natürlicher und technischer Prozesse. Dazu zählen beispielsweise die Pollen- und Sporenbildung bei den Pflanzen, das Auftreten von Staubbelastungen der Luft in der Tierhaltung oder metallurgische Stäube in der Stahl verarbeitenden Industrie. In Bezug auf den Fahrzeugsektor kommen neben den hier untersuchten Verbrennungspartikeln zum Beispiel noch Abriebpartikel von Reifen und Bremsen sowie Korrosionspartikel dazu (Mayer, 2001; van Basshuysen und Schäfer, 2004).

Eine allgemeingültige Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) werden unter Partikeln alle Stoffe verstanden, die bei Temperaturen unter $51,7^\circ\text{C}$ im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorhanden sind und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Durch die Begrenzung der Abgasproben temperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden, eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen Verbindungen an die Rußpartikel adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe soll dabei durch Vermischung mit gefilterter Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Die Verdünnung soll den Austritt des Abgases in die Umgebung simulieren. Allerdings ist diese Simulation weit von den realen Verhältnissen entfernt, da typische Verdünnungen in Abgasverdünnungstunneln im Bereich von 3:1 bis 20:1 liegen, wohingegen tatsächliche Werte von 500:1 bis 1000:1 und darüber hinaus in der Literatur genannt werden (Majewski, 2002; Mayer, 2002).

3.2.1 Entstehungsprozess von Dieselpartikulat

Dieselmotoren haben in den zurückliegenden Jahren eine rasante Weiterentwicklung erfahren. Während früher mit dem Abgas deutlich sichtbares Dieselpartikulat emittiert wurde, ist davon im Zusammenhang mit modernen Motoren keine Rede mehr. Hierfür sind verschiedenste technische Neuerungen verantwortlich. Alte Motoren arbeiteten mit niedrigen Einspritzdrücken, großen Kraftstofftröpfchen und hohen Wandanlagerungsanteilen, die zusammen genommen mit verantwortlich waren für Verkokungsprozesse, an deren Ende große, optisch wahrnehmbare Rußflocken standen. Moderne Motoren zerstäuben den Kraftstoff demgegenüber mit sehr hohem Druck und durch feinere Düsenöffnungen zu sehr viel kleineren Tröpfchen, die kaum in Kontakt mit den Zylinderwandungen kommen und unter hohem Luftüberschuss verbrannt werden. Daraus resultiert für das menschliche Auge unsichtbares Partikulat. Hierbei handelt es sich nicht um das Produkt eines Verkokungsprozesses, sondern um auf molekularer Basis neu entstandene Koagulate bzw. Agglomerate (Mayer, 2001; van Basshuysen und Schäfer, 2004).

3.2.1.1 Entstehung von Ruß im Brennraum

Eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von Dieselpartikulat besteht in der im Brennraum eingeleiteten Rußbildung. Generell entsteht Ruß in Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil, hohen Temperaturen und geringem Sauerstoffgehalt.

Grundsätzlich können vier unterschiedliche Phasen der Verbrennung im Zylinder des Dieselmotors beobachtet werden (Majewski, 2001; Heywood, 1988). In Phase eins kommt es während bzw. nach der Einspritzung des Kraftstoffes zu einer Zündverzögerung, in der verschiedene physikalische und chemische Prozesse die eigentliche Verbrennung vorbereiten. Hierzu gehören beispielsweise:

- die Zerstäubung des Kraftstoffes,
- die Mischung des Kraftstoffes mit Ansaugluft,
- das Aufheizen des flüssigen Kraftstoffes und seine Verdampfung,
- die Diffusion des Kraftstoffdampfes in Bereiche mit ausreichend Luftsauerstoff zur Bildung entzündlicher Gemische,
- einsetzende Oxidationsprozesse vor der eigentlichen Flambildung sowie
- lokale Zündungen an den unterschiedlichsten Stellen im Brennraum.

Entscheidend für die Rußbildung in dieser Verbrennungsphase ist natürlich die Dauer der Zündverzögerung. Je länger es dauert, bis die eigentliche Verbrennung einsetzt, umso geeigneter Bedingungen zur Rußbildung sind vorhanden. Anders ausgedrückt müssen Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil vermieden werden, beispielsweise durch die besonders feine Zerstäubung und eine schnelle Verdampfung des Kraftstoffes sowie die möglichst rasche Vermischung mit Ansaugluft. Neben Optimierungen an der Injektionstechnik können in diesem Zusammenhang auch Veränderungen am Kraftstoff selbst zur Verkürzung der Zündverzögerung beitragen. Darunter fällt zum Beispiel die Anhebung der Zündwilligkeit des verwendeten Dieselmotorkraftstoffes.

In Phase zwei der Verbrennung folgen auf die lokalen Zündungen an verschiedenen Orten im Brennraum Zerfallsreaktionen der schwereren in leichtere Kohlenwasserstoffe und daraus resultierend die Bildung von Verbrennungsradikalen. Daraufhin kommen dann weitere Reaktionen mit dem Luftsauerstoff zustande und münden in einer Art Vorverbrennungsphase, die dadurch gekennzeichnet ist, dass lediglich ein kleiner Teil des bis dahin eingespritzten Dieselmotorkraftstoffes daran beteiligt ist. Der verbleibende Rest ist aufgrund ungenügender Verdampfung bzw. Mischung mit der Ansaugluft noch nicht zur Selbstzündung in der Lage. Dafür verbrennt das gezündete Gemisch mit einer hohen Rate und sorgt dabei für einen schnellen Anstieg von Temperatur und Druck im Zylinder (van Gerpen, 2001). Generell finden diese Reaktionen in einer kraftstoffreichen Umgebung (fette Kraftstoff/Luft-Mischung) statt, so dass während dieser Phase ein Großteil von Rußvorläufersubstanzen, wie zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe oder kurzkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Acetylen gebildet werden (Sjöberg, 2001). Aus diesen Produkten entwickelt sich schnell eine leuchtende und optisch wahrnehmbare Diffusionsflamme. Abbildung 3-1 zeigt dazu eine Fotografie dieses Vorgangs im Brennraum.



Abbildung 3-1: Start der Vorverbrennungsphase (links) im Übergang zur Hauptverbrennungsphase (rechts); der Pfeil zeigt auf beobachtbare blauschimmernde Chemilumineszenz (entnommen aus Sjöberg, 2001)

Dec hat in seinem 1997 publizierten Modell diese Phase folgendermaßen bildlich dargestellt (Abb. 3-2), wobei auch die auftretende Chemilumineszenz-Region mit berücksichtigt ist.

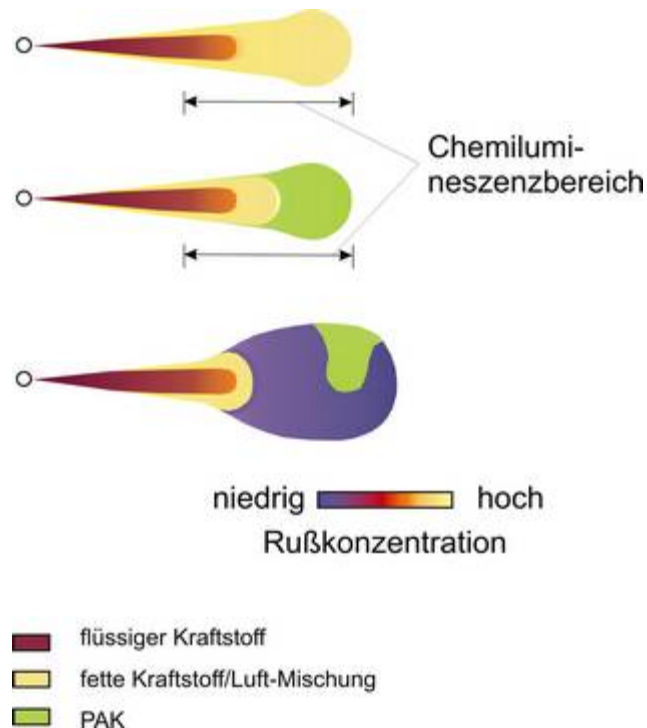


Abbildung 3-2: Vorverbrennungsphase nach Dec (1997)

Generell dauert die Vorverbrennungsphase nur wenige Grad Kurbelwinkel und leitet durch die starke Wärmefreisetzung schnell in die Hauptverbrennungsphase über (Phase drei). Eine anschauliche Grafik ist in Abbildung 3-3 zu sehen.

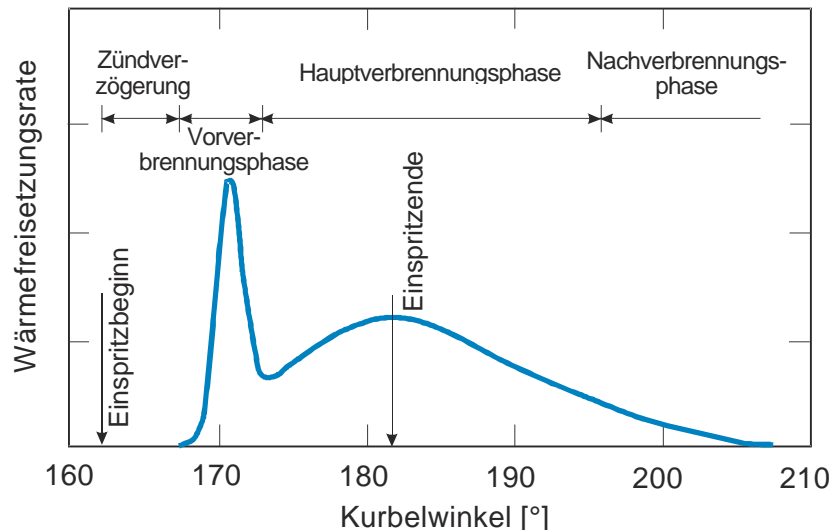


Abbildung 3-3: Phasen der Verbrennung im Dieselmotor (angelehnt an eine Darstellung aus Heywood, 1988)

In der Literatur finden sich für die Hauptverbrennungsphase auch Bezeichnungen wie Diffusionsverbrennung oder mischungskontrollierte Verbrennung (Majewski, 2001; Heywood, 1988).

Im Gegensatz zur Vorverbrennungsphase, in der Kraftstoff und Luft bereits vorgemischt sind, verbrennen nun beide Reaktionspartner unter nicht vorgemischten Bedingungen. Dabei entstehen die oben (Abb. 3-1) gezeigten Diffusionsflammen, die heute üblicherweise als laminar nicht vorgemischte Flammen bezeichnet werden (Warnatz et al., 2001). Anders ausgedrückt werden Dieselmotorkraftstoff und Ansaugluft erst während der Verbrennung gemischt. Die bei diesem Prozess freigesetzte Wärmemenge erreicht nicht mehr das Niveau der Vorverbrennung. Die Reaktion benötigt diese Energie für Verdampfungs-, Mischungs-, sowie weitere Oxidations- und Crackprozesse. Gegen Ende der Phase nimmt die Wärmefreisetzungsrate deutlich ab (Abb. 3-3). In Abbildung 3-4 sind die beschriebenen Vorgänge nochmals bildlich dargestellt.

Die große blaue Fläche (Abb. 3-4) markiert hierbei den Bereich, in dem sich vor allem die Produkte der kraftstoffreichen Verbrennung wie CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Ruß befinden. Besonders hohe Rußkonzentrationen stellen sich in der gelb und rot hinterlegten kugelförmigen Front der Verbrennungszone ein. Zusätzlich entstehen in den Randbereichen (grün markiert) aufgrund der hohen Temperaturen bevorzugt Stickoxide. Lediglich entlang der gestrichelten Linie kommt es zur stöchiometrischen Umsetzung von verbliebenem

Kraftstoff und gebildetem Ruß mit Luftsauerstoff, so dass der Hauptanteil der hier entstehenden Reaktionsprodukte aus Wasser und Kohlendioxid besteht (Flynn et al., 1999).

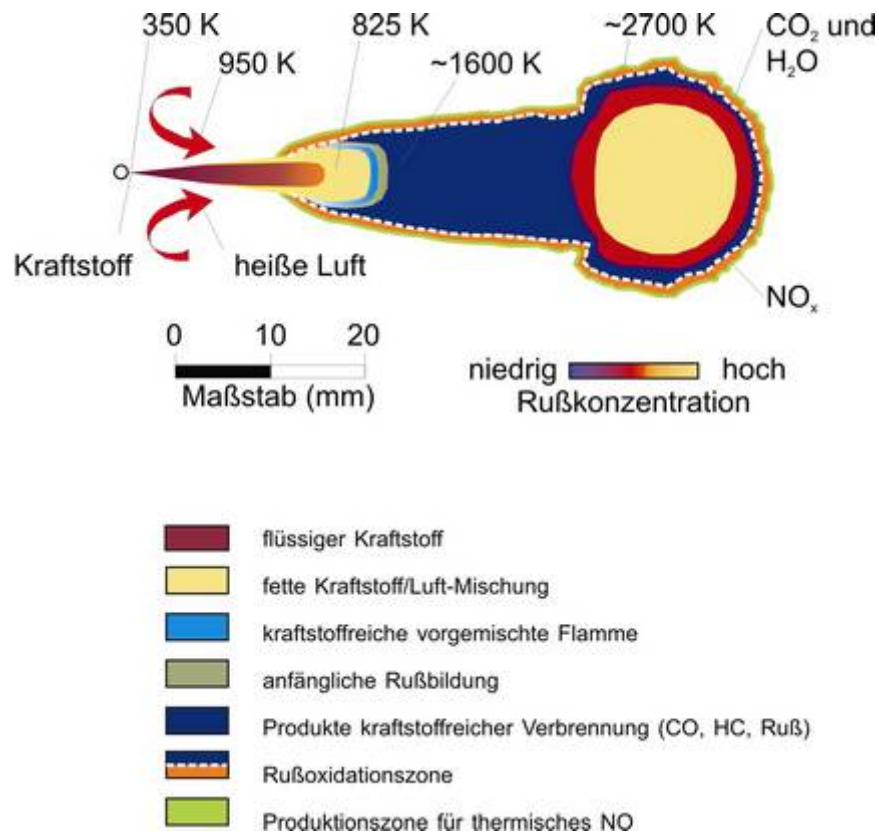


Abbildung 3-4: Modellhafte Darstellung der Hauptverbrennungsphase in Anlehnung an Flynn et al. (1999)

Anschließend an die Hauptverbrennungsphase kommt Phase vier, die Nachverbrennungsphase (Abb. 3-3). Sie ist durch eine deutliche Absenkung der Wärmefreisetzungsrate geprägt. Zuvor entstandener Ruß oder unvollständig verbrannter bzw. unverbrannter Kraftstoff stehen noch für die Nachverbrennung zur Verfügung (Heywood, 1988). Allerdings schränkt das mangelhafte Sauerstoffangebot die Reaktionen stark ein.

Wie viel Ruß letztlich den Brennraum verlässt, hängt im entscheidenden Maße von der raschen und möglichst vollständigen Kraftstoffumsetzung während der vier hier beschriebenen Phasen ab, die wiederum abhängig vom Lastpunkt des Motors unterschiedlich ausfallen können. Gänzlich vermeiden lässt sich die Bildung aufgrund der örtlich möglichen inhomogenen Gemischbildung beim Dieselmotor aber nicht (Hackbarth und Merhof, 1998).

3.2.1.2 Bildung von Dieselpartikulat aus seinen Vorläufersubstanzen

Nach wie vor sind die Vorgänge, die zur Bildung von Dieselpartikulat führen, nur unvollständig geklärt. Dennoch gelten die im Folgenden vorgestellten Bildungstheorien als gemeinhin anerkannt. Der Ruß spielt bei diesem Prozess nach dem Verlassen des Brennraums eine im wahrsten Sinne des Wortes „tragende“ Rolle, da sich zum Beispiel Kohlenwasserstoffe und Wasser durch Kondensation auf dem Ruß niederschlagen oder Gase daran adsorbieren.

Mineralischer Dieselmotorkraftstoff besteht heute zu etwa 20 Vol.-% aus aromatischen und etwa 80 Vol.-% aliphatischen Verbindungen. Diesen beiden Stoffgruppen stehen unterschiedliche Wege zur Rußbildung zur Verfügung. Amann und Siegl (1982) stellten dazu ein einfaches mechanistisches Modell auf, das in Abbildung 3-5 wiedergegeben ist.

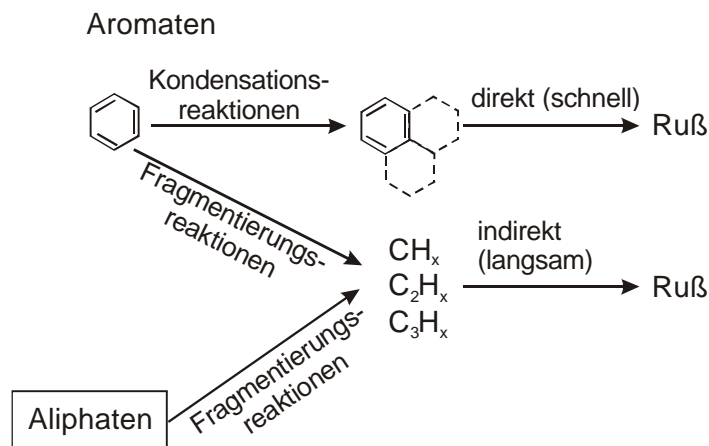


Abbildung 3-5: Schema für die Bildung von Ruß (nach Amann und Siegl, 1982)

Daraus geht hervor, dass den im Dieselmotorkraftstoff enthaltenen Aromaten zwei Wege zur Rußbildung offen stehen. Bei Temperaturen bis etwa 1800 K überwiegt die Kondensationsreaktion der Aromaten zu Polyzyklen, die dann in einer weiteren schnellen Reaktion unter Dehydrierung zu Ruß bzw. grafitähnlichen Molekülen mit einem H/C-Verhältnis kleiner als eins reagieren. Oberhalb dieser Temperatur dominieren Zerfallsreaktionen, die als Produkte kurzkettige Kohlenwasserstoffe und deren Radikale zur Folge haben. Diese reagieren anschließend zusammen mit den aus den Aliphaten gebildeten Fragmenten in einer langsamen Folgereaktion zu Ruß. Durch chemische Kondensation werden aus diesen Fragmenten erste, sehr bewegliche, kettenförmige Aggregate gebildet (Mayer, 2001). Durch Alterung dieser Kerne in der Verbrennungshitze kommt es zur verstärkten Bildung von aromatischen Ringen und schließlich zur Grafitisierung, die durch Oberflächenwachstum mittels Addition von insbeson-

dere Acetylen und durch Koagulation herbeigeführt wird (Warnatz et al., 2001). Abbildung 3-6 zeigt schematisch diesen Reaktionsweg.

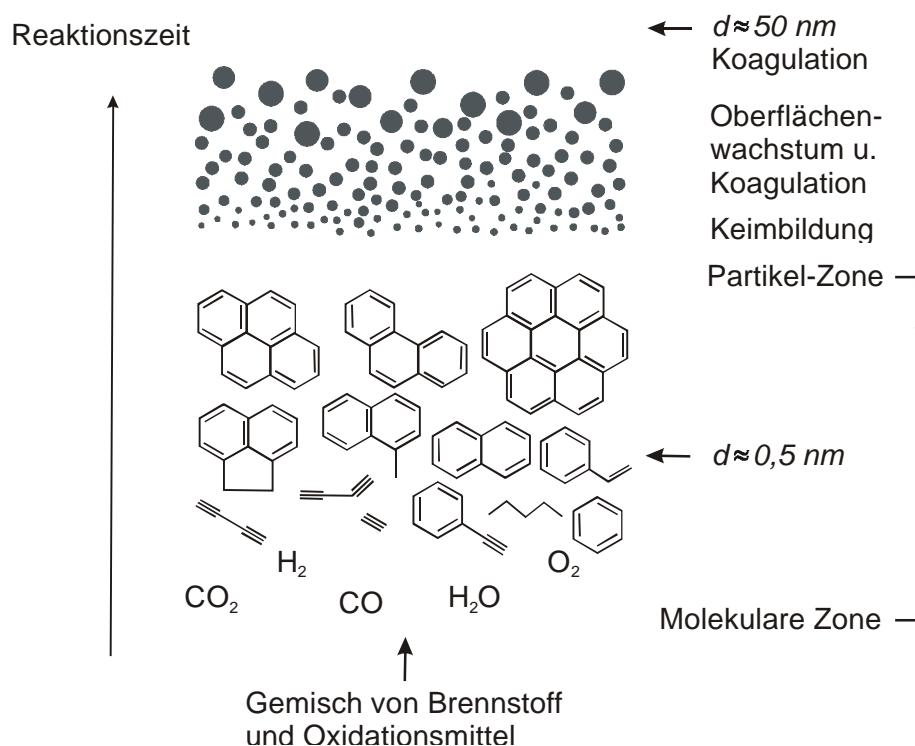


Abbildung 3-6: Schematischer Reaktionsweg der Rußbildung (Bockhorn, 1994)

Im Zuge der Grafitisierung kommt es parallel zur Synthese von PAK an der Rußpartikeloberfläche, die durch die hohen Temperaturen in die Gasphase desorbieren und später auf der Oberfläche der ausgetragenen Partikel wieder kondensieren können (Siegmann und Siegmann, 1999).

Nach dem abgeschlossenen Oberflächenwachstum durch die beschriebenen Prozesse kommt es durch Aggregation zur Bildung von Partikelketten und -clustern, die in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern liegen. Zusätzlich zur Aggregation kondensieren unverbrannte und unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche. Durch im Kraftstoff enthaltene Additive und Schwefel bilden sich darüber hinaus Aschen, Schwefelsäure und Sulfate, die ebenfalls an den Rußpartikeloberflächen anhaften können bzw. auf den nach der EPA-Methode belegten Partikelfiltern als Dieselpartikulat mit berücksichtigt werden (Majewski, 2002).

Beim Verlassen des Motors durch den Abgasstrang und beim Austritt aus dem Auspuff in die Umgebung unterliegen die Dieselpartikel grundsätzlich weiteren Alterungsprozessen, die vor allem durch Agglomeration und Kondensation geprägt sind (Mayer, 2001).

3.2.1.3 Einflussgrößen auf die Entstehung von Dieselpartikulat

Neben den unter 3.2.1.1 beschriebenen Verbrennungsphasen nehmen noch verschiedene andere Parameter Einfluss auf die Entstehung von Dieselpartikulat. Dabei kommt den Eigenschaften des Kraftstoffs eine große Bedeutung zu. An erster Stelle steht in diesem Zusammenhang der Schwefelgehalt. Je mehr Schwefel im Kraftstoff vorhanden ist, desto mehr Partikulat wird bei der Verbrennung erzeugt. Dieser Zusammenhang wird von vielen Autoren wie Gairing et al. (1997), Bello et al. (2000), Lapuerta et al. (2000) oder Schindler et al. (2003) bestätigt. Bei der Verbrennung von Schwefel entsteht SO_2 , das bei Abgastemperaturen oberhalb von 730 K zunehmend in SO_3 umgewandelt werden kann und damit die Bildung von Schwefelsäurekondensaten bzw. Sulfaten im abgekühlten Abgas ermöglicht. Diese Verbindungen adsorbieren entweder auf der Oberfläche von Rußpartikulat oder treten davon unabhängig als eigenständiges Dieselpartikulat auf. Allein der Schwefel in einem Dieseldieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 10 ppm führt damit - unter der Annahme einer stöchiometrischen Verbrennung und vollständigen Umsetzung zu SO_3 - zu einer theoretischen Schwefelsäureemission von 7 mg/kWh (Rothe und Jacob, 2004), die damit das Partikelgesamtmasseergebnis erheblich mit beeinflussen kann.

In der für Dieseldieselkraftstoff geltenden Norm EN 590 wurde unter anderem wegen der oben geschilderten Zusammenhänge schon zum 01.01.2000 eine Reduktion des zulässigen Schwefelgehaltes von 500 ppm auf 350 ppm festgelegt. Darüber hinaus führte die Mineralölindustrie im Vorgriff auf den ab 01.01.2005 geltenden Maximalwert von 50 ppm schon zum 01.11.2001 deutschlandweit diesen schwefelarmen Dieseldieselkraftstoff ein (Mollenhauer, 2002; van Basshuysen und Schäfer, 2002). Allerdings wurde dieser Schritt durch die zeitgleiche Einführung einer Schwefelsteuer für Kraftstoffe mit mehr als 50 ppm Schwefel politisch forciert. An den Tankstellen in Deutschland werden laut Mineralölwirtschaftsverband seit dem 01.01.2003 nur noch Dieseldieselkraftstoffe mit Schwefelgehalten unter 10 ppm angeboten (Mineralölwirtschaftsverband, 2007).

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff. Zahlreiche Veröffentlichungen belegen, dass sauerstoffreiche Komponenten zur Absenkung der Partikelmasseemissionen beitragen können (Chapman et al., 2000; Litzinger et al., 2000; Miyamoto

et al., 2000; Pungs et al., 2000). Eigene Untersuchungen mit Mischungen von Dieselkraftstoff und Biodiesel an einem Einzylinderversuchsmotor in den 90er Jahren (Krahl et al., 1997) lieferten entgegen gesetzte Ergebnisse, die sich allerdings in einer aktuellen Studie (Munack et al., 2003) an einem moderneren Dieselmotor (OM 904 LA) umkehrten und damit mit den in der neueren Literatur gefundenen Partikelmassereduktionen decken.

Zahlreiche Autoren (Curran et al., 2001 ; Kitamura et al., 2001; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004) kommen zu dem Schluss, dass atomar gebundener Sauerstoff im Kraftstoff dafür sorgt, dass die daran gebundenen Kohlenstoffatome nicht für die Bildung von Rußvorläufersubstanzen zur Verfügung stehen und deshalb zur Absenkung der Partikulatbildung beitragen. Dabei stützen sie sich auf Ergebnisse von kinetischen Modellierungen, die in guter Übereinstimmung mit Verbrennungsdaten stehen (Curran et al., 1998; Fisher et al., 2000). Biodiesel beispielsweise enthält atomar gebundenen Sauerstoff, der auf der Basis dieser Theorie unter anderem für eine Absenkung der Partikelemission im Vergleich zu herkömmlichem mineralischen Dieselkraftstoff mitverantwortlich wäre.

Aufgrund der in Abbildung 3-5 beschriebenen Reaktionswege von aliphatischen und aromatischen Verbindungen während der Verbrennung im Zylinder müsste sich ein hoher Gehalt an aromatischen Verbindungen direkt in einer hohen Partikelemission niederschlagen. Van Basshuysen und Schäfer (2004) und Mi et al. (2000) bestätigen, dass eine Zunahme der PAK-Emission bei gleichzeitiger Erhöhung der Polyaromatenkonzentration im Kraftstoff erfolge. Demgegenüber zeigten sich keine oder kaum statistisch signifikante Unterschiede bei der Korrelation von Monoaromatengehalt und Partikelemission (Lange et al., 1992; Gairing et al., 1997; Mitchell, 2000; Neill et al., 2000), obwohl bei Experimenten und kinetischen Modellierungen für die Verbrennung von Benzol insbesondere Rußvorläufersubstanzen wie Vinylacetylen, Butadiin, Ethen und Ethin entstehen (Glassman, 1987). Kidoguchi et al. (2000) stellten bei einer Untersuchung in diesem Zusammenhang fest, dass eine Erhöhung des Einspritzdruckes von 500 auf 1000 bar zu einer zusätzlichen Abschwächung des von vornherein kaum beobachtbaren Einflusses der Aromaten auf die Partikulatbildung führte. Diese Entdeckung legt die Vermutung nahe, dass bei modernen Motoren, wie dem OM 906 LA mit einem Einspritzdruck von 1600 bar, der Aromatengehalt kaum noch Bedeutung für die Partikelemission hat.

Eine weitere Einflussgröße auf die Entstehung von Dieselpartikulat kann Wasser sein. Die künstliche Anhebung des Wassergehaltes im Dieselkraftstoff durch Emulsionsbildung, wie im

Falle von Aquazole™ der Firma Total für Nutzfahrzeugdieselmotoren kann zur spürbaren Reduktion von Partikelmasse und Stickoxidemission beitragen (Mayer, 2001). Gemäß einer Untersuchung von Lombaert et al. (2001) sind hierfür die Absenkung der Verbrennungstemperatur und der zusätzlich zur Verfügung stehende Sauerstoff verantwortlich. Bislang wird die Dieseldkraftstoff/Wasser-Emulsion in Nutzfahrzeugflotten oder bei Stationärmotoren eingesetzt und steht laut Total aufgrund unterschiedlicher technischer Voraussetzungen für den Pkw-Bereich nicht zur Verfügung (Total, 2004). Die Stabilität der Emulsion beträgt etwa drei Monate und dürfte ein Grund für diese Einschränkung sein.

Neben den Eigenschaften des Kraftstoffes, die die Entstehung des Partikulats beeinflussen, gibt es zahlreiche motorische Parameter, die im Folgenden nicht ausführlich besprochen, sondern lediglich in Anlehnung an Majewski (2002) kurz aufgezählt werden. Dazu gehören die durch das Schmieröl verursachten Partikel, die aufgrund von unsauber gearbeiteten Zylinderlaufbuchsen oder ungenügenden bzw. abgenutzten Kolbenringen entstehen. Des Weiteren tragen abrupte Lastwechsel oder ausgiebiger Motorbetrieb im Leerlauf ebenso zur erhöhten Partikelatmission bei, wie eine unzureichende Ladung des Zylinders mit Ansaugluft, wegen des sogenannten „Turbolochs“ in Beschleunigungsphasen. Zusätzlich kann zu kalte Ansaugluft die Verdampfung des Kraftstoffes einschränken und damit eine erhebliche Menge unverbrannter Kohlenwasserstoffe in Form von weißem Abgasrauch freisetzen. Auch undichte oder nachtropfende Injektoren führen zu mehr Partikelausstoß.

3.2.2 Eigenschaften von Dieselpartikulat

In diesem Kapitel sollen die allgemeinen Eigenschaften von Dieselpartikulat zusammengefasst werden. Der Schwerpunkt hierbei liegt auf der Zusammensetzung und der Wirkung sowie den Eigenschaften, die für die messtechnische Charakterisierung zur Verfügung stehen.

3.2.2.1 Zusammensetzung von Dieselpartikulat

Dieselpartikulat ist keine exakt definierbare Substanz und besteht aus einer Vielzahl von Komponenten. Darüber hinaus entscheiden auch der Ort und die Art der Probenahme über die resultierende Zusammensetzung. Dieselruß, der durch die Verbrennung nicht verbraucht worden ist, verlässt den Zylinder über das Auslassventil in Richtung Auspuff und kühlt sich auf dem Weg durch das Abgassystem ab. Dadurch können gasförmige unverbrannte und neu gebildete Kohlenwasserstoffe auf der Rußoberfläche kondensieren. Zusätzlich agglomerieren diese Partikel zu Gebilden mit sehr komplexen morphologischen Strukturen (siehe Abb. 3-7 und vgl. Abb. 3-6).

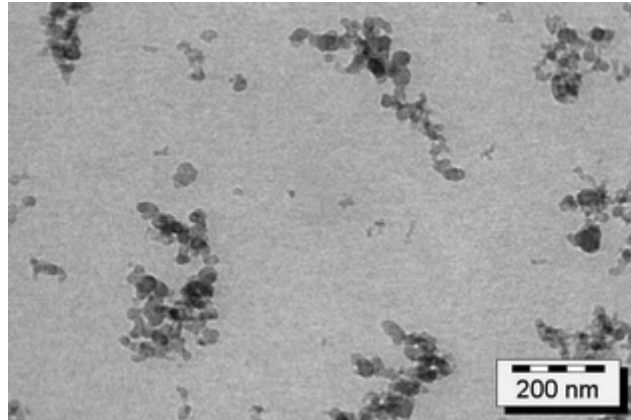


Abbildung 3-7: Morphologische Struktur von Dieselrußpartikulat im unverdünnten Abgas bei Nennleistung eines Nutzfahrzeugmotors (Syassen et al., 2001)

Des Weiteren befinden sich Sulfate bzw. kondensierte Schwefelsäure und Metalloxide entweder anhaftend am Rußpartikulat oder eigenständig im Abgasstrom, sofern es sich nicht um eine schwefelfreie Dieseldieselkraftstoffqualität handelt.

Werden Filter gemäß der zu Beginn von Kapitel 5 erläuterten EPA-Definition mit Abgaspartikeln belegt und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht, so lassen sich die vier schon angesprochenen Stoffgruppen analysieren. Hierzu zählen der reine Ruß, organische Verbindungen, Sulfate und Metalloxide. Abhängig vom Motor, dem eingestellten Betriebspunkt, dem verwendeten Kraftstoff, dem üblichen Ölverbrauch und einem eventuell nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssystem ergeben sich selbstverständlich unterschiedliche prozentuale Verteilungen (Kittelson et al., 1999; Cartellieri und Cartus, 2002; Majewski, 2002, Mollenhauer, 2002; van Basshuysen und Schäfer, 2004). Beispielhaft zeigt Abbildung 3-8 eine derartige Zusammensetzung als Mittelwertdarstellung nach der Untersuchung mehrerer Diesel-Pkw (Mayer, 2001). Der in der Abbildung 3-8 ausgewiesene Sulfatanteil weist auf nicht schwefelfreie Dieseldieselkraftstoffe hin.

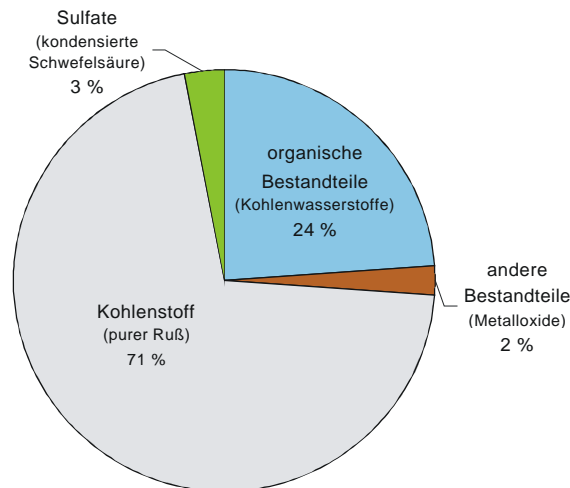


Abbildung 3-8: Stoffliche Zusammensetzung von Dieselrußpartikulat (nach Mayer, 2001)

Der reine Rußanteil dominiert weitestgehend bei allen in der Literatur gefundenen Daten die Partikelzusammensetzung. Als zweitwichtigste Stoffgruppe folgen die Kohlenwasserstoffe, die zum einen aus dem Kraftstoff und zum anderen mit unterschiedlich hohem Anteil aus dem Schmieröl stammen. Danach folgen die Sulfate und Metalloxyde in etwa gleichen Größenordnungen, jedoch mit deutlich niedrigerem Beitrag zum Gesamtergebnis. Rothe (2006) differenzierte bspw. bei seinen Untersuchungen der Partikelzusammensetzung in die drei Gruppen unlösliche Bestandteile (Ruß, Ölasche, Sulfate, Sonstige), Kraftstoffanteile und Ölanteile. Dabei konnte er in Abhängigkeit vom gewählten Motortestverfahren und der Probenahmestelle (Rohabgas bzw. nach Partikelfilter) unterschiedliche Verteilungen bestimmen. Trotzdem dominierte in allen Fällen die Fraktion der unlöslichen Bestandteile, mit 80 % und mehr, das Endergebnis. Die verbliebenen Kraftstoffreste variierten zwischen 8 und 17 % und die Ölanteile bewegten sich in einem Bereich zwischen 1 und 6 %.

3.2.2.2 Wirkungen von Dieselpartikulat

Die Wirkung von Dieselpartikulat auf den menschlichen Organismus wird seit Jahren sehr kontrovers diskutiert. Veröffentlichungen hierzu geben entweder Anlass zu ernsthafter Besorgnis oder berichten von einer deutlichen Überbewertung der Partikelwirkung. Bruch (2001) erklärte beispielsweise während eines Fachgesprächs zum Thema „Dieselabgase und Gesundheit“ des ADAC am 18. April 2000, dass alle bislang durchgeführten Studien keine schlüssigen Hinweise auf eine krebserregende Wirkung von Dieselpartikulat vorlegen würden, da in den zugrunde liegenden Tierversuchen um mehrere Größenordnungen zu hohe Partikelkonzentrationen zum Einsatz gekommen seien. Auf dem 26. Internationalen Wiener Motorsymposium 2005 gelangt er zu der Schlussfolgerung, dass Dieselruß relativ zu anderen

Stäuben, zum Beispiel Quarz, eine relativ geringe Schädlichkeit aufweise (Bruch, 2005). Metz (2003) betonte während der siebten internationalen ETH-Konferenz in Zürich vom 16. bis 18. August 2003 den im Vergleich zu anderen Emissionsquellen geringen und gleichzeitig weiter sinkenden Beitrag des öffentlichen Pkw- und Lkw-Verkehrs am gesamten jährlichen Partikelaukommen in Deutschland. Darüber hinaus zweifelte er die Aussagekraft tierexperimenteller und epidemiologischer Untersuchungsergebnisse aufgrund der uneinheitlichen Resultate stark an. Eine eindeutige Tendenz, die auf eine gesundheitsschädliche Wirkung hindeute, könne daraus nicht abgeleitet werden.

Demgegenüber steht die Pressemitteilung des US-amerikanischen National Institute of Allergy and Infectious Diseases (NIAID) vom 08. Januar 2004 nach der allergische Reaktionen von Testpersonen auf Dieselrauch im Zusammenhang mit einem fehlenden Gen stehen, das darüber hinaus angeblich bei bis zu 50 % aller US-Bürger fehlen soll (NIH, 2004). Das Umweltbundesamt veröffentlichte am 14. November 2003 die Ergebnisse einer Studie, nach der etwa 10.000 bis 19.000 Menschen pro Jahr aufgrund von Deselemissionen vorzeitig versterben und dass eine weitere Reduktion des Partikelaustoßes dieses zum Teil verhindern könne (Umweltbundesamt, 2003a). Mutagenitätsuntersuchungen von Bünger et al. (2000) sowie Krahel et al. (2001 und 2003) weisen in diesem Zusammenhang eindeutig auf ein erhöhtes mutagenes Potenzial von Dieselpartikulat aus mineralischen Dieselmotorkraftstoffen gegenüber von Kraftstoffen auf Fettsäuremethylesterbasis hin.

Trotz oder gerade aufgrund der stark differierenden wissenschaftlichen Ergebnisse bestand in Deutschland bis ins Jahr 2004 die Technische Regel für Gefahrstoffe 554 (TRGS) (Welzbacher, 2003), die sich ausschließlich mit Dieselmotoremissionen (DME) beschäftigte. Darin wurden DME gemäß der Gefahrstoffverordnung als krebserzeugender Gefahrstoff behandelt, was zu einer technischen Richtkonzentration (TRK) von DME in Arbeitsbereichen von 0,1 mg/m³ führte (TRGS 554, 2001). Dabei erfolgte die normgerechte Erfassung der partikelförmigen DME mittels Coulometrie (BGI 505-44, 1995). Seit dem 01.01.2005 dient die TRGS nur noch als Orientierungshilfe, da der TRK-Wert weggefallen ist und damit gleichzeitig die Einstufung von DME als krebserzeugend (Dahmann, 2005). In der Liste der krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffe (KMR-Liste, 2005) gehören DME dennoch in die Kategorie K2, die Substanzen beinhaltet, bei denen hinreichende Anhaltspunkte für ein krebserzeugendes Potenzial beim Menschen existieren. Allerdings gibt es hierfür noch keine gleichlautende Einstufung seitens der EU. Diese wird jedoch vom deutschen Ausschuss für Gefahrstoffe angestrebt. Bislang handelt es sich also lediglich um

eine nationale Einordnung, die bspw. einem Arbeitgeber das Treffen geeigneter Schutzmaßnahmen für seine Beschäftigten empfiehlt aber nicht vorschreibt.

Grundsätzlich gelangt Dieselpartikulat auf dem Weg über den Atemtrakt in den menschlichen Organismus und hat dort die Möglichkeit zur Deposition. Dies geschieht hauptsächlich über Impaktion, Sedimentation oder Diffusion (Hinds, 1982). Im Bereich von Nase und Kehlkopf, der Luftröhre und den Bronchien sowie den Alveolen scheiden sich Partikel je nach Größe unterschiedlich gut ab. Aus arbeitsmedizinischen Untersuchungen geht hervor, dass unter der Betrachtung der Lunge als Filter ein Abscheideminimum zwischen etwa 100 und 300 nm aerodynamischem Durchmesser besteht (Hinds, 1982; Mayer, 2000). Daraus folgt, dass Partikulat dieses Durchmessers besonders tief in den Atemtrakt eindringen und zu gesundheitsrelevanten Wechselwirkungen führen kann. Unter anderem bei der dieselmotorischen Verbrennung entsteht derart feines Partikulat. Arbeitsmediziner, Epidemiologen und Toxikologen fordern deshalb vermehrt in der Abgasgesetzgebung neben der bislang üblichen Partikelmassebegrenzung ebenso einen Grenzwert für die emittierte Partikelanzahl im Bereich feiner ($< 2,5 \mu\text{m}$) und ultrafeiner Partikel ($< 0,1 \mu\text{m}$) zu verankern (Heinrich, 1998; Hofer et al., 2001, Umweltbundesamt, 2003b). Diese Partikelfractionen tragen gravimetrisch nur zu einem kleinen Teil zur Gesamtmasse bei, repräsentieren aber den Großteil an ausgestoßener Partikelanzahlkonzentration. Laut Wichmann (2002) stellt der Pkw-Dieselverkehr sogar die Hauptquelle für ultrafeine Partikel dar.

Neben dem in der KMR-Liste erwähnten kanzerogenen Potenzial wird in der Literatur auch von Allergien, chronischer Bronchitis, kardiovaskulären Erkrankungen oder erhöhter Sterblichkeit im Zusammenhang mit Dieselpartikulat berichtet (van Basshuysen und Schäfer, 2004; Hofer et al., 2001).

Dieselpartikulat beeinflusst jedoch nicht nur die menschliche Gesundheit, sondern führt offensichtlich auch zu Auswirkungen auf das Erdklima.

Die Ablehnung des Kyoto-Protokolls des amerikanischen Präsidenten Bush und seiner Regierung basiert zum großen Teil auf der Argumentation, dass weder Ruß noch troposphärisches Ozon bei den ausgearbeiteten Reglementierungen mit berücksichtigt wurden und dass der Ansatz zur Verringerung des Treibhauseffektes allein über die Kontrolle von Treibhausgasen wie Kohlendioxid „verhängnisvoll falsch“ sei (Jacobson, 2002a). Diese politische Einschätzung gründet sich unter anderem auf die wissenschaftlichen Erkenntnisse von Jacobson

(2002b). Jacobson hat in seinen Untersuchungen und Modellrechnungen herausgefunden, dass die Beeinträchtigung des Rückstrahlvermögens von Schnee und Eis durch die Absorption von Ruß aus der Verbrennung fossiler und regenerativer Brennstoffe zu einer globalen Temperaturerhöhung von ungefähr +0,3 K im Verlauf von zehn Jahren beiträgt (Jacobson, 2001; Jacobson, 2002c; Jacobson 2003; Jacobson, 2006). Die Reduktion von Ruß wäre seiner Meinung nach die auf kurze Sicht erfolgsversprechendste Maßnahme im Kampf gegen die globale Erwärmung. Er macht aber ebenso deutlich, dass langfristig an einer Reduktion der CO₂-Emissionen kein Weg vorbeiführt.

3.2.2.3 Messtechnische Charakterisierung von Dieselpartikulat

Physikalische und chemische Eigenschaften von Dieselpartikulat, die für eine messtechnische Charakterisierung in Frage kommen, gibt es zur Genüge. Von besonderem Interesse sind die Partikelmasse, -größe, -anzahlkonzentration, -oberfläche und -zusammensetzung. Die zum Einsatz kommenden Messtechniken nutzen dabei die unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Effekte, um möglichst exakte Rückschlüsse auf die gewünschten Größen ziehen zu können. Kittelson et al. (1999), Burtscher (2001), Mohr und Lehmann (2003), Burtscher und Majewski (2004) sowie Mohr et al. (2005) haben in ihren Studien die zurzeit bzw. zukünftig am Markt verfügbaren Messtechniken zusammengetragen und bewertet. Die im Folgenden ausgewählten und aufgelisteten Verfahren stützen sich auf die Ergebnisse dieser fünf Veröffentlichungen.

Zur Bestimmung der Partikelmasse wird am häufigsten mit der gemäß der EPA vorgeschlagenen und in der europäischen Abgasgesetzgebung festgelegten Filtermethode gearbeitet. Sie ist in der Anwendung einfach, kaum anfällig gegenüber Querempfindlichkeiten und leicht kalibrierbar. Allerdings ist mit weiter fortschreitenden Verschärfungen des gesetzlich erlaubten Partikelausstoßes von Dieselmotoren auch sehr bald die Bestimmungsgrenze der Methode erreicht, sofern keine grundlegende Weiterentwicklung stattfindet, wie sie zum Beispiel von der EPA für das Jahr 2007 vorgeschlagen ist (Cadle, 2003; Shimpi, 2003) und von den Motorenherstellern befürwortet wird (EMA, 2003; Schindler et al., 2003). Zusätzlich ist sie nicht ohne weiteres für den mobilen Einsatz geeignet und zur Beurteilung transienter Verläufe bislang völlig unbrauchbar.

Unter Ausnutzung des aerodynamischen Verhaltens von Partikeln können - ebenfalls auf der Basis gravimetrischer Auswertungen - zuverlässige Informationen über die emittierte Partikelmasse gewonnen werden. Mittels sogenannter Impaktoren wird der Partikelstrom zusätzlich in verschiedene Größenklassen aufgeteilt, so dass auch Aussagen zur Größenver-

teilung gemacht werden können. Am Markt sind verschiedene Bauformen derartiger Geräte vorhanden. Neben dem im Zuge dieser Arbeit eingesetzten BERNER-Niederdruckimpaktor sind vor allem MOUDI- und ANDERSEN-Impaktoren weit verbreitet. Abhängig von der Ausführung lassen sich beispielsweise zwölf verschiedene Größenklassen mit einem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser im Bereich von 30 nm bis 10 µm erfassen. Die physikalischen Grundlagen des Messprinzips werden in Kapitel 4 ausführlich erläutert. Genauso wie bei der Partikelfiltermethode wird es in Zukunft schwierig werden, innerhalb vertretbarer Probenahmezeiten ausreichende Beladungen der einzelnen Impaktorstufen zu realisieren, um diese dann sicher gravimetrisch auswerten zu können. Im Hinblick auf transiente Motorenversuche scheiden derartige Impaktoren gerade deshalb aus. Mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI), der ebenfalls im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen zum Einsatz kam, ist es jedoch möglich, sekundliche Auflösungen der Partikelgrößenverteilung zu bekommen, weil die Partikel vor der Klassierung durch eine Koronaentladung ionisiert werden und beim Auftreffen auf die Impaktorstufen diese Ladungen in Form eines messbaren Stromflusses wieder abgeben. Problematisch bei allen Impaktoren bleibt die Frage nach der Kalibrierbarkeit und der Größe des Verlustes von leicht flüchtigem Partikulat durch die verfahrensbedingte Druckabsenkung.

Eine weitere Methodik zur Massencharakterisierung des Dieselpartikulates ist die Coulometrie, die allerdings nur zum Massenanteil von organisch und anorganisch gebundenem Kohlenstoff Auskunft geben kann. Das Verfahren beruht auf einem elektrochemischen Messprinzip, das hier nicht weiter vertieft werden soll. Informationen hierzu finden sich bei Dahmann (2005). Auch die Coulometrie ist für transiente Fragestellungen ungeeignet und mit sehr hohen laufenden Kosten verbunden.

Neben den Impaktoren, die auch Aussagen zur Partikelgröße zulassen, gehören mittlerweile elektrostatische Klassierer in vielen Emissionslaboren zur Standardausrüstung. Der Scanning-Mobility-Particle-Sizer (SMPS) ist allerdings zusätzlich zum Klassierer mit einem Partikelzähler kombiniert, um gleichzeitig Auskunft über die Partikelanzahlkonzentration zu bekommen. Die elektrische Mobilität der Partikel dient als Grundlage für die Festlegung des Äquivalentdurchmessers, wobei die hierfür geltenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten und Randbedingungen in Kapitel 4.4 besprochen werden sollen. Die elektrostatischen Klassierer sind allerdings bislang nicht kalibrierbar und für transiente Untersuchungen ungeeignet.

Bei der Electrical Diffusion Battery handelt es sich um ein weiteres Messgerät zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung (Burtscher, 2001; Czerwinski et al., 2002). Die dem Messprinzip zugrunde liegende Diffusionsladung ist materialunabhängig, erlaubt aber dadurch auch keine Unterscheidung in feste und flüchtige Bestandteile. Zur Detektion wird die elektrische Mobilität der Partikel ausgenutzt und damit auf den entsprechenden Äquivalentdurchmesser geschlossen. Die Messung erfolgt schnell und einfach, wobei die Auflösung der Größenklassen und die generelle Empfindlichkeit im Vergleich zum SMPS nicht besonders hoch sind. Das Verfahren muss sich erst noch in der Praxis bewähren. Nicht vollständig geklärt ist zudem die Frage nach der Kalibrierbarkeit.

In den Kontext der Größencharakterisierung von Dieselpartikulat gehört auch deren Form- bzw. Strukturanalyse. Hierzu werden vor allem elektronenmikroskopische Verfahren benutzt, um statistische, wie beispielsweise den FERET- oder MARTIN-Durchmesser, und geometrische Partikelabmessungen, wie den Durchmesser des flächenäquivalenten Kreises, zu ermitteln (Mayer, 2001). Daneben gestatten diese Methoden einen Blick auf das rein optische Erscheinungsbild des Partikulats. Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) hat sich, bedingt durch die schonende Probenahmetechnik, als sehr nützlich erwiesen (Tschöke und Franke, 2000; Tschöke und Franke, 2002; Lee et al., 2003). Daneben kommt aber auch nach wie vor die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) zum Einsatz (Armas et al., 2001; Lapuerta et al., 2003).

Für die Ermittlung der Partikelanzahlkonzentrationen kommen überwiegend Kondensationspartikelzähler zum Einsatz. Durch die künstlich angeregte Vergrößerung von ultrafeinen Partikeln in einer übersättigten Atmosphäre aus bspw. 1-Butanol ist es möglich, Partikel mit einer Größe zwischen 7 nm und 10 µm mittels Laserlichtstreuung zu zählen. Als obere Anzahlkonzentration wird ein Wert von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ angegeben. Das Messverfahren arbeitet schnell und kann deshalb für transiente Emissionstests verwendet werden. Die Unterscheidung zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Partikelbestandteilen ist nicht möglich, und die Kalibrierung erfordert entweder einen Referenzzähler oder kann über den Vergleich mit einem Aerosolelektrometer erfolgen.

Zur Bestimmung der Partikeloberfläche werden insbesondere zwei Verfahren eingesetzt. Beim Diffusion Charger wird das Partikulat mit einer Koronaentladung aufgeladen und danach auf einem mit einem Amperemeter verbundenen Filter gesammelt. Da die durchschnittliche Ladung des Partikulats proportional zu seiner aktiven Oberfläche ist, lässt sich aufgrund des

gemessenen Stroms auf die gesamte Oberfläche aller Partikel zurückrechnen. Erfasst werden Partikel zwischen 5 nm und 1 µm. Das Verfahren arbeitet schnell und ist leicht zu handhaben. Bezüglich der Sensitivität reicht es allerdings nicht an die des Epiphanimeters heran (Burtscher und Majewski, 2004). Auch dieses Messgerät ermittelt die aktive Oberfläche. Hierzu wird das Partikulat durch eine Kammer mit radioaktiven Bleisotopen geleitet, die sich daran anlagern. Danach kann die Radioaktivität gemessen werden, die wiederum direkt proportional zur aktiven Oberfläche ist. Die Messung erfordert sehr viel Zeit und ist dadurch ungeeignet für transiente Untersuchungen.

Messgeräte, die die Zusammensetzung des Partikulats ermitteln, beschränken sich weitestgehend auf die Bestimmung des elementaren Kohlenstoffgehalts bzw. zeigen im Messergebnis gute Korrelation dazu. Der fotoelektrische Aerosolsensor bestrahlt das Partikulat mit ultraviolett Licht und regt dadurch die Emission von Elektronen an. Diese werden durch ein äußeres elektrisches Feld schnell entfernt, so dass das Aerosol in geladenem Zustand auf einem mit einem Amperemeter verbundenen Filter abgeschieden wird. Abhängig von der Anregungswellenlänge werden nur definierte Substanzgruppen zur Elektronenemission angeregt. Somit sind neben der Korrelation mit dem elementaren Kohlenstoffgehalt des Partikulats auch beispielsweise Messungen des PAK-Gehaltes möglich (Burtscher, 1992; Weingartner et al., 1997).

Bislang fast nur in Forschungslaboren vorhanden aber schon kommerziell erhältlich ist die laserinduzierte Inkandeszenz, die das thermische Abklingverhalten von per Laserstrahl aufgeheiztem Partikulat detektiert und auf der Basis eines entsprechenden mathematischen Modells die im Abgas vorhandene Masse bzw. den Anteil an elementarem Kohlenstoff berechnet. Zusätzlich sollen Informationen über die primäre Partikelgröße zugänglich sein. Die Vorteile des Verfahrens sollen seine hohe Empfindlichkeit und sehr schnelle Reaktionszeiten sein, so dass transiente Motorentests begleitet werden können. Zusätzlich ist das Gesamtsystem relativ kompakt und kann sowohl im unverdünnten Abgas als auch direkt im Brennraum eingesetzt werden (Mohr et al., 2005).

Mit einem Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) ist es möglich, neben der chemischen Zusammensetzung des Partikulats auch gleichzeitig eine Größenverteilung im Bereich von 300 nm bis 3 µm aufzuzeichnen. Dadurch ist das Messgerät jedoch nur begrenzt im Bereich des Dieselabgases einsetzbar, weil der überwiegende Teil des Partikulats in der Größenordnung zwischen 10 und 300 nm zu finden ist. Die Empfindlichkeit des Gerätes ist

hoch, aber die benötigte Messzeit ebenso. Transiente Untersuchungen sind somit nicht möglich (Kittelson et al., 1999).

Mittels chemischer Analysetechniken, wie Chromatographie oder Spektroskopie ist auch die Bestimmung der Partikulatzusammensetzung möglich. Allerdings sind diese Techniken sehr zeitaufwendig und erfordern häufig größere Mengen Probenmaterial, womit von vornherein transiente Tests ausscheiden. Am häufigsten werden Partikelfilter oder Impaktorstufen zur chemischen Analyse herangezogen. Letztere wurden bspw. im Rahmen dieser Arbeit auf den PAK-Gehalt untersucht.

Die folgende Tabelle 3-2 gibt noch einmal einen Überblick über die hier vorgestellten Partikelmesssysteme. Dabei sind die Vor- und Nachteile aus Sicht des Einsatzes an einem Motorenprüfstand aufgelistet.

Tabelle 3-2: Vergleichende Auflistung der vorgestellten Partikelmessstechnik

Messsystem	Charakterisierungsmerkmal	Vorteile	Nachteile
Partikelfilter	Masse	<ul style="list-style-type: none"> - einfach und zuverlässig - genormtes Verfahren - kalibrierbar - Filter können für weitere Untersuchungen (Chemie, Toxikologie etc.) verwendet werden 	<ul style="list-style-type: none"> - ungeeignet für transiente Motortestläufe - zeitaufwändig durch Filterkonditionierung (Temperatur und Feuchte) - Information nur über Gesamtmasse
BERNER-Niederdruckimpaktor	Masse und Größe	<ul style="list-style-type: none"> - einfache Handhabbarkeit und zuverlässige Funktion - Impaktorscheiben können für weitere Untersuchungen (Chemie, Toxikologie etc.) verwendet werden - Information zur Partikelgrößenverteilung - hohe thermische Belastbarkeit \Rightarrow Beprobung aus dem Rohabgas möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - ungeeignet für transiente Motortestläufe - zeitaufwändig durch Wägung einzelner Impaktorstufen - je nach Anwendungsfall zu grobe Einteilung der Größenklassen - nicht kalibrierbar
Elektrischer Niederdruckimpaktor (ELPI)	Masse, Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> - sekundliches Auflösungsvermögen der Partikelgrößenverteilung - Verwendung für transiente Motortestläufe - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten - bequeme Umrechnung auf Partikelanzahl- bzw. -massenverteilung 	<ul style="list-style-type: none"> - zeitintensive regelmäßige Wartung des Impaktors und des Laders (Reinigung bzw. Austausch Impaktorfolien) - laut Literatur zum Teil schlechte Wiederholbarkeit (Mohr et al., 2005) - nicht kalibrierbar

Messsystem	Charakterisierungsmerkmal	Vorteile	Nachteile
		- gute Abdeckung des Emissionsbereiches von Dieselmotoren	
Coulometrie	Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> - etabliertes und genormtes Verfahren - einfache Handhabung - Informationen über Anteil an elementarem und organischem Kohlenstoff 	<ul style="list-style-type: none"> - zeitintensives und teures Laboranalyseverfahren - ungeeignet für transiente Motortestläufe - zum Teil hohe Messwertunsicherheit in Ringversuchen (Neuroth et al., 1999, Baltensperger, 2003) bei $\pm 30\%$
Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> - schnelles Auflösungsvermögen der Partikelgrößen- bzw. -anzahlverteilung (Zeitbedarf etwa 1 bis 2 Minuten) - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten - gute Abdeckung des Emissionsbereiches von Dieselmotoren 	<ul style="list-style-type: none"> - ungeeignet für transiente Motortestläufe - regelmäßige Überprüfung und Wartung des Gerätes - durch interne radioaktive Quelle sind Vorgaben der Strahlenschutzverordnung zu beachten (eingeschränkte Mobilität) - nicht kalibrierbar
Electrical Diffusion Battery (EDB)	Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> - sekundliches Auflösungsvermögen der Partikelgrößenverteilung - einfache Handhabbarkeit und zuverlässige Funktion - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten - gute Abdeckung des Emissionsbereiches von Dieselmotoren 	<ul style="list-style-type: none"> - trotz schnellen Auflösungsvermögens ist die Verwendung für transiente Motortestläufe nur eingeschränkt gewährleistet (Mohr und Lehmann, 2003) - die Anzahl der Größenklassen ermöglicht bislang nur sehr grobe Auflösung - nicht kalibrierbar
Condensation Particle Counter (CPC)	Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> - einfache Handhabbarkeit und zuverlässige Funktion - sekundliches Auflösungsvermögen der Partikelanzahlen - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten - empfohlene Aufnahme als reguläres Messinstrument für die Zertifizierung von Dieselpartikelemissionen durch das europäische PMP-Pogramm (GRPE, 2004) 	<ul style="list-style-type: none"> - empfindlich gegen Temperaturschwankungen und Vibrationen - Informationen nur über Gesamtanzahl - nicht kalibrierbar
Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)	Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> - hervorragende morphologische Auswertung von Partikelfiltern oder Impaktorscheiben 	<ul style="list-style-type: none"> - zeitintensives und teures Laboranalyseverfahren

Messsystem	Charakterisierungsmerkmal	Vorteile	Nachteile
Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)	Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> - hervorragende morphologische Auswertung von Partikelproben - schonende Probenahme-technik gewährt Möglichkeit auch zur Beobachtung von flüssigen Partikelanteilen 	- zeitintensives und teures Laboranalyseverfahren
Laserinduzierte Inkasdeszenz (LII)	Masse und Anteil elementarer Kohlenstoff	<ul style="list-style-type: none"> - schnelles und empfindliches Auflösungsvermögen der Partikelmasseemission - gleichzeitige Erfassung von Partikelmasse und Anteil an elementarem Kohlenstoff - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten - thermisch robust, dadurch auch im Rohabgas einsetzbar - kalibrierbar 	- noch sehr teures Messsystem
Diffusion Charger (DC)	Oberfläche	<ul style="list-style-type: none"> - einfache Handhabbarkeit und zuverlässige Funktion - sekundliches Auflösungsvermögen der Partikeloberfläche - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten 	<ul style="list-style-type: none"> - das sekundliche Auflösungsvermögen geht zulasten der Empfindlichkeit - komplizierte Dateninterpretation - Kalibrierung nur sehr umständlich möglich
Epiphaneometer	Oberfläche	<ul style="list-style-type: none"> - sehr hohe Sensitivität 	<ul style="list-style-type: none"> - zeitintensives und teures Laboranalyseverfahren - durch radioaktive Quelle sind Vorgaben der Strahlenschutzverordnung zu beachten (eingeschränkte Mobilität)
Aerosol Time-of-Flight Massenspektrometer (ATOMFS)	Größe, Anzahl und Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> - sehr hohe Sensitivität - gleichzeitige Erfassung von Größe, Anzahl und Zusammensetzung - elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten 	<ul style="list-style-type: none"> - ungeeignet für transiente Motortestläufe - sehr teures Messsystem - der Messbereich für Dieselpartikel wird nur unvollständig abgedeckt

3.3 PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung

Im Allgemeinen werden Verbindungen, die aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aus Kohlenstoffatomen bestehen, als polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Gemäß der zurzeit gültigen Fassung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 dürfen bis zu 11 Gew.-% an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff vorhanden sein. Somit besteht von vorne herein die Möglichkeit des PAK-

Austrages aus dem Abgassystem von Dieselmotoren durch unverbrannten Kraftstoff. Prinzipiell entstehen PAK aber immer im Zusammenhang mit der unvollständigen Verbrennung organischen Materials. Folglich gibt es eine Vielzahl an PAK-Quellen neben den Dieselmotoren. Hierzu gehören auch Prozesse wie das Rösten von Kaffee oder das Rauchen einer Zigarette (Marquardt und Schäfer, 1994; Schauer et al., 2003). Die Hauptverursacher für PAK sind neben dem Verkehrssektor vor allem Industrieanlagen, in denen Mineralölverarbeitung stattfindet, Stahlbetriebe, Kraftwerke aber auch Kleinf Feuerungsanlagen, wie sie in Wohnhäusern verwendet werden. Das Umweltbundesamt schätzte die Emission an Benzo(a)pyren, einer sehr gebräuchlichen Leitsubstanz für PAK, für das Jahr 1994 auf 14 t, wobei der Beitrag der Kleinf Feuerungsanlagen auf ca. 66 % geschätzt wurde (Umweltbundesamt, 2001). Untersuchungen von Larsen und Baker (2003) bestimmten in ihrer Untersuchung für die Umgebungsluft von Baltimore die Anteile verschiedener PAK-Emittenten bezogen auf die Gas- und Partikelphase. Dabei ermittelten sie den Beitrag der Diesel- und Ottomotoren zu jeweils 16 bis 26 %, der Kohleverbrennung zu 28 bis 36 %, der Ölverbrennung zu 15 bis 23 % und der Holzverbrennung bzw. sonstiger Verbrennungsprozesse zu 23 bis 35 %. Glaser et al. (2005) haben PAK-Untersuchungen an verkehrsnahen und -fernen Böden durchgeführt. Dabei haben sie durchschnittliche PAK-Belastungen von 1 bis 10 µg/kg bei unbelasteten und um zwei Zehnerpotenzen höhere Werte in der Nähe besonders verkehrsreicher Straßen festgestellt.

Im Folgenden werden der Entstehungsprozess und die Eigenschaften der PAK aus der dieselmotorischen Verbrennung näher erläutert.

3.3.1 Entstehungsprozess von PAK

Die Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist wie schon unter 3.2.1.2 beschrieben sehr eng mit der Bildung von Dieselpartikulat verbunden. Schließlich kommen PAK zumindest als Synthesewischenschritt in den in Abbildung 3-5 und 3-6 vorgestellten Modellen vor. Während der Entstehung von Dieselpartikulat werden somit Teile der vorhandenen PAK in die Gasphase entweichen und durch spätere Kondensation auf den Partikeln den Abgasstrang verlassen. Klingenberg et al. haben 1992 für die Bildung der PAK das in Abbildung 3-9 wiedergegebene, weitgehend akzeptierte Reaktionsschema aufgestellt, welches Acetylen als Ausgangssubstanz berücksichtigt.

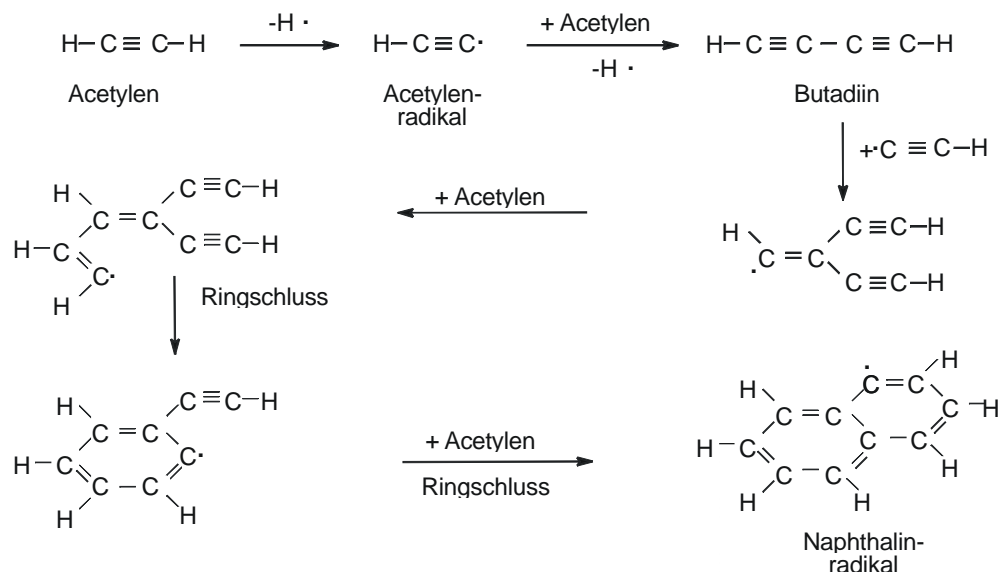


Abbildung 3-9: PAK-Bildungsmechanismus ausgehend von Acetylen (Klingenberg et al., 1992)

Nachdem Acetylen durch Wasserstoffabstraktion zum Acetylenradikal wird, kommt es zur Bildung von Butadiin, das in Reaktionen mit weiteren Acetylenradikalen bzw. Acetylenmolekülen zu zyklischen und polyzyklischen Produkten führt. Diese Produkte stellen Vorstufen zur Partikelbildung durch Koagulation dar. In der Verbrennungshitze kommt es dann zu weiterem Oberflächenwachstum und gleichzeitiger Graphitisierung. Da die PAK-Bildung eine Vorläuferreaktion der Partikelbildung ist, begünstigen Brennraumzonen mit hohem Kraftstoffanteil, hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffanteil auch die Entstehung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

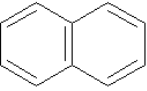
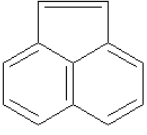
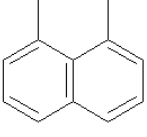
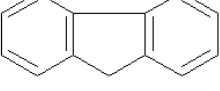
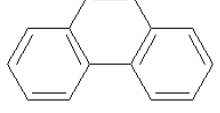
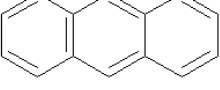
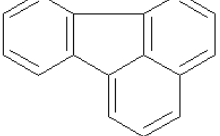
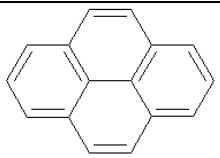
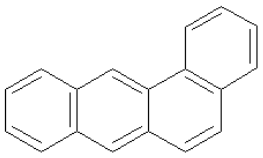
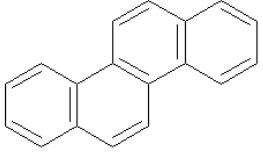
Als weiterer wichtiger Bildungsmechanismus wird der in Abbildung 3-5 vorgestellte Weg über Kondensationsreaktionen schon vorhandener aromatischer Systeme diskutiert. Leider sind die exakten Abläufe bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Vielmehr muss man, die Modelle für Aromatisierung und PAK-Wachstum grundlegend weiterentwickeln (Warnatz et al., 2001). Der Kondensationsmechanismus verleitet im Hinblick auf die dieselmotorische Verbrennung zu der einfachen Annahme, dass die Absenkung des Aromatengehaltes im Kraftstoff zur Verminderung der PAK-Emissionen im Abgas führt (Mi et al., 2000). Wie schon unter 3.2.1.3 dargelegt herrscht unter den Autoren hierüber Uneinigkeit. Nach Untersuchungsergebnissen von Westerholm et al. (1988) bspw. wurden mehr als die Hälfte der emittierten PAK während des Verbrennungsprozesses vollkommen neu gebildet.

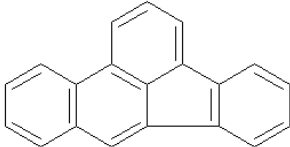
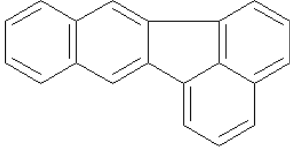
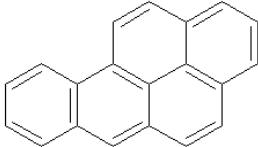
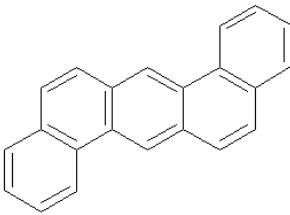
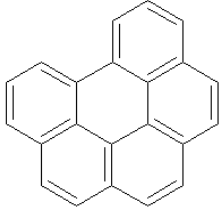
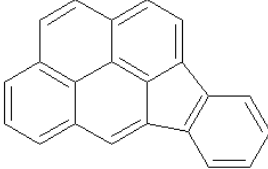
3.3.2 Eigenschaften von PAK

Es existiert eine unüberschaubare Bandbreite an unterschiedlichsten PAK-Molekülen. In der Luft konnten bisher schon über 500 PAK nachgewiesen werden (Marquardt und Schäfer, 1994). Schauer et al. (2003) berichten von mehr als 100 partikelgebundenen und mehr als 150 an Zigarettenrauch gebundenen identifizierten PAK. Bezogen auf das Abgas eines Dieselmotors kommen die PAK sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase vor. Die gewählten Probenahmebedingungen entscheiden im Wesentlichen darüber, welche PAK gasförmig bzw. adsorbiert an die Partikelphase des Dieselpartikulats vorliegen. So können bspw. bei der Abgasuntersuchung mittels Niederdruckimpaktor Dreiringverbindungen wie Phenanthren oder Anthracen auf den Impaktorfolien nur bis zu 10 % der Gesamtemission wiedergefunden werden, während die restlichen 90 % in der Gasphase verbleiben (von Borstel, 1993). Von Borstel (1993) bestimmte im Rahmen der gleichen Untersuchungen für die Vierringverbindungen wie Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen und Chrysen Wiederfindungen zwischen 30 und 50 %. Erst die größeren Fünfringverbindungen konnten bis auf einen fehlenden Rest von durchschnittlich 10 % quantitativ auf den Impaktorfolien abgeschieden werden. In der Literatur werden vor allem PAK ab einer Größe von vier Ringen bzw. 16 Kohlenstoffatomen als partikelgebundene PAK angesehen (Kweon, 2003; Larsen und Baker, 2003; Schauer et al., 2003; Zielinska et al., 2004).

In reiner Form und bei Raumtemperatur liegen die Verbindungen häufig als kristalline farblose Körper vor. Detaillierte physikalische Informationen zu den bekanntesten Vertretern dieser Gruppe lassen sich bei Fiedler et al. (1997) nachschlagen. Aufgrund der enormen Fülle an PAK wurden für die praktische chemische Analytik - bspw. bei der Erstellung der Trinkwasserordnung in Deutschland oder von Vorschriften der amerikanischen Umweltschutzbehörde (EPA) - schon von vornherein bestimmte Leitsubstanzen festgestellt und dadurch eine gezielte repräsentative Auswahl vorgenommen. Für die Abgasanalytik sind die in der folgenden Tabelle (3-1) wiedergegebenen 16 PAK weit verbreitete Analyte, die auf eine Festlegung der EPA zurückgehen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Dieselpartikulat auf diese Substanzen hin analysiert. Da die Messungen aus dem unverdünnten Abgas und bedingt durch die Probenahme mittels Impaktor bei Temperaturen oberhalb von 120 °C erfolgten, konnten nur dreizehn davon in der Partikelphase nachgewiesen werden. In Tabelle 3-3 sind neben dem Namen, der Summenformel, Strukturformel und den Siedpunkten auch die in der analytischen Chemie gebräuchlichen Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 3-3: Übersichtstabelle der 16 EPA PAK

Name	Abkürzung	Summenformel	Strukturformel	Siedepunkt [°C]
Naphthalin	NAP	C ₁₀ H ₈		218
Acenaphthylen	ACY	C ₁₂ H ₈		280
Acenaphthen	ACE	C ₁₂ H ₁₀		278
Fluoren	FLU	C ₁₃ H ₁₀		295
Phenanthren	PHE	C ₁₄ H ₁₀		340
Anthracen	ANT	C ₁₄ H ₁₀		342
Fluoranthen	FLT	C ₁₆ H ₁₀		375
Pyren	PYR	C ₁₆ H ₁₀		387
Benz(a)anthracen	BaA	C ₁₈ H ₁₂		438
Chrysen	CRY	C ₁₈ H ₁₂		488

Name	Abkürzung	Summenformel	Strukturformel	Siedepunkt [°C]
Benzo(b)fluoranthren	BbF	$C_{20}H_{12}$		481
Benzo(k)fluoranthren	BkF	$C_{20}H_{12}$		480
Benzo(a)pyren	BaP	$C_{20}H_{12}$		496
Dibenz(a,h)anthracen	DBA	$C_{22}H_{14}$		524
Benzo(ghi)perylene	BghiP	$C_{22}H_{12}$		543
Indeno(1,2,3-cd)pyren	IND	$C_{22}H_{12}$		522

Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der PAK ist deren Verbreitung an das Vorkommen von Partikeln wie Staub, Ruß oder Pollen geknüpft. Das bedeutet aber auch, dass ihre Verteilung im Wesentlichen luftgetragen stattfindet. Unter arbeitsmedizinischen Gesichtspunkten erfolgt die Hauptaufnahme von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch dementsprechend über die Atemwege. Abhängig von der Größe des eingeatmeten Staubs oder Partikuls gelangen die daran adsorbierten PAK bis hinein in die Bronchiolen, wo sie bis zu 70 % ins Blut übergehen können (GESTIS-Stoffdatenbank, 2004). Über die Hautresorption von PAK ist nur wenig bekannt und bezogen auf den Verdauungstrakt haben sich mittlere Resorptionsra-

ten von unter 50 % ergeben. Für die orale Aufnahme kommen vor allem geräucherte oder über offenem Feuer gegarte bzw. gegrillte Lebensmittel und blättriges Gemüse wie Salat, Spinat und Kohl in Frage (Larsen und Baker, 2003; Marquardt und Schäfer, 1994).

Die akute Toxizität der PAK wird überwiegend als gering angesehen, und auch die chronische Toxizität, die mit Schädigungen der Atemwege, der Haut oder der Leber beobachtet wird, spielt in der Praxis eigentlich keine Rolle. Durch Tierversuche sind hier fundierte Kenntnisse vorhanden. Anders verhält es sich mit Ergebnissen zu krebserregenden Wirkungen. Das bekannteste Beispiel stellt sicherlich die Verursachung von Lungenkrebs durch das Rauchen dar. Zahlreiche epidemiologische Studien mit Schornsteinfegern zu Beginn des 20. Jahrhunderts ließen sehr schnell die kanzerogene Wirkung von Ruß und Asche hervortreten und gleichzeitig als Verursacher die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu benennen (Marquardt und Schäfer, 1994). Zusätzlich treten bei der Exposition gegenüber von PAK erbgutverändernde Reaktionen auf. Hierzu durchgeführte Gentoizitätstests für die meisten Drei-, Vier- und Fünf-Ringsysteme führten zu schwachen bis schlüssigen Beweisen auf eindeutig mutagenes Potenzial (GESTIS-Stoffdatenbank, 2004). PAK sind die häufigsten und bekanntesten der in der Umgebungsluft anzutreffenden genotoxischen bzw. karzinogenen chemischen Verbindungen (Savela et al., 2003).

PAK sind in der Natur oder auch während des analytischen Prozesses an einem Motorenprüfstand den unterschiedlichsten Bedingungen ausgesetzt, die zur Zersetzung oder Artefaktbildung beitragen können. Insbesondere Gase wie Sauerstoff, Ozon, Stickoxide und Schwefeloxide oder auch die Gegenwart von Licht sowie die Einwirkung hoher Temperaturen führen zum Abbau von PAK (Krahl, 1993; DIN ISO 11338-2, 2003). Dennoch wird davon ausgegangen, dass die Halbwertszeiten von PAK im Boden bzw. in Gewässersedimenten Monate bis Jahre oder sogar Jahrzehnte betragen können (Marquardt und Schäfer, 1994; Jacob et al., 2006).

Die messtechnische Charakterisierung von PAK erfolgt je nach Art der Probe zwangsläufig auf die unterschiedlichsten Arten und Weisen. In diesem Zusammenhang spielt die Probenaufbereitung eine besonders wichtige Rolle. Im Falle von dieselmotorisch verursachten PAK-Emissionen fallen sowohl gasförmige als auch partikelgebundene PAK an. Zahlreiche Forschungsgruppen nehmen als Untersuchungsgrundlage die zur Partikelmassebestimmung aus dem definiert verdünnten Abgas generierten Partikelmassefilter, um die Kondensation eines Großteils leichtflüchtiger PAK auf den Filtern sicher zu stellen (Postulka und Lies, 1981; Kraft

et al., 1982; von Borstel, 1997; Durbin et al., 2000). Oftmals erfolgt zusätzlich die Analyse der Gasphase durch ein dem Partikelfilter nachgeschaltetes Adsorbens. Alternativ findet auch die Beprobung des Rohabgases häufige Anwendung (Kraft et al., 1982; Krahel, 1993; von Borstel, 1997; Claußen und Wollmann, 2003; Herbst, 2004).

Bevor die zu analysierenden Proben letztlich ausgewertet werden können, kommen in den meisten Fällen extraktive Verfahren zum Einsatz, um die PAK aus der Partikelmatrix bzw. dem verwendeten Adsorbens heraus zu lösen. Die bevorzugten Adsorbentien für in der Gasphase befindliche PAK stellen XAD-2 und konditionierte PU-Schäume dar (Levsen, 1988; von Borstel, 1997; Gratz et al., 2000). Zu deren Extraktion kommen die unterschiedlichsten organischen Lösemittel wie bspw. n-Hexan, Dichlormethan oder Toluol zum Einsatz. Auch bei der Extraktion der Partikelfilter existiert eine große Bandbreite an verwendeten Lösemitteln und Lösemittelgemischen. Levsen (1988) kommt im Rahmen einer umfangreichen Literaturstudie zu dem Ergebnis, dass aromatische Lösemittel wie Toluol am besten für die Extraktion von Partikulat aus der dieselmotorischen Verbrennung geeignet seien. Jonker und Koelmans (2002) resümieren dagegen in einer ähnlichen Studie, dass es kein universell geeignetes Extraktionsmittel für Probenmatrices auf Rußbasis gibt. So schreibt die DIN ISO 11338-2 die Verwendung von 10 Vol.-% Diethylether in n-Hexan vor und begründet die Verwendung mit einem geringeren Verlust an Zwei- bis Vierringverbindungen während der Einengung der Probenextrakte gegenüber Toluol. Angelehnt an diese Norm wird auch im Rahmen dieser Arbeit auf ein solches Lösemittelgemisch zurückgegriffen.

Nach der Extraktion erfolgt für gewöhnlich die Probenkonditionierung anhand von einem oder mehreren Reinigungsschritten. Krahel (1993) entwickelte hierzu beispielsweise ein zweistufiges Verfahren zur Abtrennung störender polarer und unpolarer Verunreinigungen des Dieselabgases. In einem ersten Schritt wurde der Extrakt durch Festphasenextraktion (SPE) an Kieselgel von den polaren Verunreinigungen befreit und anschließend mittels Dünnschichtchromatographie (DC) so fraktioniert, dass die gesuchten PAK gezielt zur endgültigen Aufarbeitung für die abschließende Chromatographie verfügbar waren. Andere Autoren verwenden flüssigchromatographische Verfahren und Festphasenextraktionsmethoden mit wiederum einer Vielzahl an passenden stationären Phasen zur Aufreinigung (Levsen, 1988; Jonker und Koelmans, 2002; Herbst, 2004). Allerdings sind auch Methoden beschrieben, die ohne derartige Reinigungsschritte die eingeeengten Extrakte sofort zur endgültigen Analyse weiterverarbeiten (von Borstel, 1997; Durbin et al., 2000).

Für den analytischen Nachweis werden üblicherweise flüssigkeits- und gaschromatographische Messgeräte benutzt. Als Detektoren kommen vor allem Fluoreszenzdetektoren (FLD) und Massenspektrometer (MS) zum Einsatz. Gratz et al. haben 2000 in einem Ringversuch die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit nachgeschaltetem FLD und die Gaschromatographie (GC) in Kombination mit MS gegenüber gestellt und dabei herausgefunden, dass beide Methoden adäquate Auflösungen und Empfindlichkeiten für die Quantifizierung von Spuren an PAK in komplexen Umweltmatrices liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine HPLC/FLD-Methode entwickelt, wenngleich dadurch Acenaphthylen aufgrund mangelnder Fluoreszenzeigenschaften bei den Ergebnissen nicht berücksichtigt werden konnte.

4 Grundlagen der verwendeten Aerosolmesstechnik

In diesem Kapitel werden zum einen die physikalischen Grundlagen hinter den eingesetzten Partikelmessgeräten erläutert und zum anderen deren Funktionsweisen beschrieben. Besonders detaillierte Ausführungen zu den Grundlagen finden sich bei Hinds (1982), Leschonski (2000) sowie bei Burtcher und Majewski (2004), auf die im Folgenden zurückgegriffen wird.

Wie unter 3.2.2.3 erwähnt, handelt es sich bei den hier verwendeten Partikelmessgeräten um einen BERNER-Niederdruckimpaktor, einen elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI) und einen Scanning-Mobility-Particle-Sizer (SMPS).

4.1 Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser

Für die theoretische Behandlung des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers ist die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels von entscheidender Bedeutung. Sie ist im Wesentlichen abhängig von der geometrischen Partikelabmessung, der Partikeldichte, der Partikelform sowie den Stoffdaten des umgebenden Mediums, wie zum Beispiel dessen Viskosität und Dichte. An einem sedimentierenden kugelförmigen Partikel mit der Absinkgeschwindigkeit v_s , greifen neben der Gewichtskraft F_g auch der Auftrieb F_a und die Luftwiderstandskraft F_w an. Deren Formeln lauten (Leschonski, 2000):

$$F_g = V_p \cdot \rho_p \cdot g = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_p \cdot g \quad (4.1)$$

$$F_a = V_p \cdot \rho_m \cdot g = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot \rho_m \cdot g \quad (4.2)$$

$$F_w = c_d(Re) \cdot A_p \cdot \frac{\rho_m}{2} \cdot v_s^2 \quad (4.3)$$

Dabei bedeuten:

V_p :	Partikelvolumen
ρ_p :	Dichte des Partikels
g :	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
d_p :	Partikeldurchmesser
ρ_m :	Dichte des umgebenden Mediums
$c_d(Re)$:	Widerstandsbeiwert als Funktion der Reynoldszahl Re
A_p :	Partikelprojektionsfläche

Das Kräftegleichgewicht führt zur Grundgleichung 4.4.

$$F_g - F_a = F_w \quad (4.4)$$

Folglich lässt sich formulieren:

$$V_p \cdot (\rho_p - \rho_m) \cdot g = c_d(Re) \cdot A_p \cdot \frac{\rho_m}{2} \cdot v_s^2 \quad (4.5)$$

Handelt es sich bei dem Partikel wie bereits oben vorausgesetzt um eine ideale Kugel, so kann der Zusammenhang zwischen der Absinkgeschwindigkeit v_s und dem Partikeldurchmesser d anhand von Gleichung 4.6 berechnet werden, die sich aus 4.5 herleiten lässt.

$$v_s^2 = \frac{4}{3 \cdot c_d(Re)} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_m)}{\rho_m} \cdot g \cdot d_p \quad (4.6)$$

Der Widerstandsbeiwert c_d ist abhängig von der dimensionslosen REYNOLDS-Kennzahl Re , die wiederum die Strömung um ein Partikel gut charakterisiert. Sie stellt das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Reibungskräften dar, die an einem umströmten Partikel anliegen und ist folgendermaßen definiert.

$$Re = \frac{\rho_m \cdot v_s \cdot d_p}{\eta_m} \quad (4.7)$$

Wobei η_m für die dynamische Viskosität des umgebenden Mediums steht. Der Widerstandsbeiwert c_d liegt für REYNOLDSzahlen unterhalb von 0,25 in einer Größenordnung von größer $1 \cdot 10^2$. Dieser Bereich wird als laminarer oder auch STOKESScher Bereich bezeichnet. Gilt $0,25 \leq Re \leq 2 \cdot 10^3$ dann wird von einem Übergangsbereich gesprochen, und die Werte für c_d liegen zwischen $1 \cdot 10^2$ und etwa 0,45. Oberhalb von $Re \geq 2,3 \cdot 10^3$ folgt der turbulente Be-

reich, in dem c_d zumindest bis zu REYNOLDSzahlen von $2 \cdot 10^5$ in etwa konstant bei 0,45 bleibt. Das zu untersuchende Dieselpartikulat fällt in den Bereich von Reynoldszahlen unterhalb von 0,25. Deshalb gilt gemäß dem STOKESSchen Widerstandsgesetz für den Widerstandsbeiwert folgender Zusammenhang:

$$c_d = \frac{24}{Re} \quad (4.8)$$

Durch die Verknüpfung von Gleichung 4.8 und 4.6 ist der Zusammenhang zwischen Absinkgeschwindigkeit und Partikeldurchmesser dann:

$$v_s = \frac{(\rho_p - \rho_m) \cdot g \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_m} \quad (4.9)$$

Die Gleichung macht deutlich, dass kleine Änderungen des Partikeldurchmessers die Absinkgeschwindigkeit stark beeinflussen und dass sich die Absinkgeschwindigkeit antiproportional zur Viskosität des umgebenden Mediums verhält. Da für die bisherigen Betrachtungen immer von der idealen Kugelform des Partikels ausgegangen wurde, muss der Partikeldurchmesser d_p aus Gleichung 4.9 für unregelmäßig geformte Partikel durch den aerodynamischen Äquivalentdurchmesser $d_{\text{äq}}$ der sinkgeschwindigkeitsgleichen Kugel ersetzt werden. Dabei bleibt zu beachten, dass $d_{\text{äq}}$ immer eine Rechengröße bleibt, die den Durchmesser einer Kugel widerspiegelt, die unter den gleichen gewählten Analysenbedingungen zur gleichen Absinkgeschwindigkeit führen würde wie das unregelmäßig geformte Partikel.

Durch Umformung von Gleichung 4.9 lässt sich nach $d_{\text{äq}}$ auflösen, womit aus der ermittelten Absinkgeschwindigkeit auf den aerodynamischen Äquivalentdurchmesser geschlossen werden kann (Hinds, 1982; Leschonski, 2000).

$$d_{\text{äq}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_m \cdot v_s}{g \cdot (\rho_p - \rho_m)}} \quad (4.10)$$

Genaugenommen ist diese Formel jedoch nur gültig für Partikel zwischen 1 und 50 μm in Luft, denn für das STOKESSche Widerstandsgesetz wird angenommen, dass das umgebende Medium an der Partikeloberfläche anhaftet. Der aerodynamische Äquivalentdurchmesser von Dieselpartikulat liegt grob zwischen 10 und 500 nm (Kittelson et al., 2002) und damit im Bereich der mittleren freien Weglänge der umgebenden Gasmoleküle. Daraus folgt, dass das Partikel mit abnehmendem Äquivalentdurchmesser mit einer größeren Absinkgeschwindigkeit sedimentiert als aus Gleichung 4.9 hervorgeht. Dies resultiert aus der abgesenkten Widerstandskraft zwischen Partikeloberfläche und Gasmolekülen. Mathematisch berücksichtigt wird dieses Verhalten durch die Cunningham-Korrektur und hat als solche auch Eingang in die VDI-Richtlinie 2066 gefunden (Leschonski, 2000). Der Cunningham-Faktor ergibt sich zu:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \cdot \left[A + B \cdot \exp\left(-b \cdot \frac{d_p}{2} \cdot \lambda\right) \right] \quad (4.11)$$

Die Konstanten A, B und b sind gemäß der VDI Richtlinie mit den Werten

$$A = 1,23$$

$$B = 0,41$$

und $b = 0,88$ festgelegt.

Der Parameter λ steht für die mittlere freie Weglänge. Folgendermaßen wird C_c in Gleichung 4.9 integriert:

$$v_s = \frac{(\rho_p - \rho_m) \cdot g \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_m} \cdot C_c \quad (4.12)$$

Schließlich muss neben dem Schlupf kleiner Partikel auch deren nichtsphärische Form mit berücksichtigt werden. Dazu gibt es einen Formfaktor χ , der den Luftwiderstand eines nicht-sphärischen Partikels dem eines kugelförmigen Partikels mit gleichem Volumen und gleicher Absinkgeschwindigkeit gegenüberstellt (4.13).

$$\chi = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_m \cdot v_s \cdot d_p}{3 \cdot \pi \cdot \eta_m \cdot v_s \cdot d_{\text{äq}}} \quad (4.13)$$

Der Formfaktor wird zusätzlich in Gleichung 4.12 integriert.

$$v_s = \frac{(\rho_p - \rho_m) \cdot g \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_m \cdot \chi} \cdot C_c \quad (4.14)$$

Die bislang getroffenen Aussagen beziehen sich immer auf ein Partikel, das sich in einem ruhenden Umgebungsmedium befindet und unter der Wirkung der Schwerkraft eine stationäre Absinkgeschwindigkeit einnimmt. Allerdings entspricht dieses Modell nicht den tatsächlichen Gegebenheiten in einem Impaktor, wie er innerhalb des Projektes zum Einsatz kam. Das Umgebungsmedium Luft ist in diesem Fall bewegt und die Partikel befinden sich auf sinkgeschwindigkeitsabhängigen Bahnkurven in einem Strömungsraum. Beim Impaktor dienen verschiedene Strömungsräume als Trennzonen, um Partikel gleicher Absinkgeschwindigkeit aus dem Aerosolstrom zu separieren und damit verschiedene Größenklassen zu erhalten. Die Berechnungen von Bahnkurven unter Berücksichtigung der in den Trennzonen herrschenden Strömungsbedingungen bilden die Grundlage für die Auslegung eines Impaktors. Daraus folgen sehr umfangreiche Differentialgleichungen, die sowohl vom Umgebungsmedium auf das Partikel ausgeübte Kräfte (bspw. Widerstandskraft und Druckkraft), allgemeine Feldkräfte wie die Schwerkraft, Trägheitskräfte der beschleunigten Partikelbewegung als auch Kräfte zwischen Festkörperoberflächen mit berücksichtigen. Handhabbar werden die Gleichungen

erst durch entsprechende Nebenbedingungen, die das Vernachlässigen von Einflussfaktoren auf die Bewegungsgleichungen zulassen. Unter der Annahme eines kugelförmigen Partikels mit einer REYNOLDSzahl kleiner als 0,25 und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit v_s lassen sich für die horizontale Bewegungsrichtung mit der Ortskoordinate x und die vertikale Bewegungsrichtung mit der Ortskoordinate y Gleichungen 4.15 und 4.16 herleiten (Leschonski, 2000).

$$\frac{dv_{rel,x}}{v_{rel,x}} = -\frac{g}{v_s} dt \quad (4.15)$$

$$\frac{dv_{rel,y}}{v_s + v_{rel,y}} = -\frac{g}{v_s} dt \quad (4.16)$$

Auf der Grundlage dieser Formeln sind auch die Trennstufen des BERNER-Niederdruckimpaktors ausgelegt.

4.2 BERNER-Niederdruckimpaktor

Bei allen Impaktoren wird die Eigenschaft der Partikel ausgenutzt, sich aufgrund ihrer Masse einer aufgezwungenen Bewegungsänderung zu widersetzen. Unter Benutzung einer bestimmten Konstruktion von Hindernissen können Partikel, aufgrund unterschiedlicher aerodynamischer Äquivalentdurchmesser, durch einzelne Impaktorstufen vom Aerosol getrennt und anschließend deren Masse bestimmt werden.

Der Aufbau und die Funktionsweise des BERNER-Niederdruckimpaktors lässt sich am einfachsten anhand der folgenden schematischen Zeichnung (Abb. 4-1) erläutern.

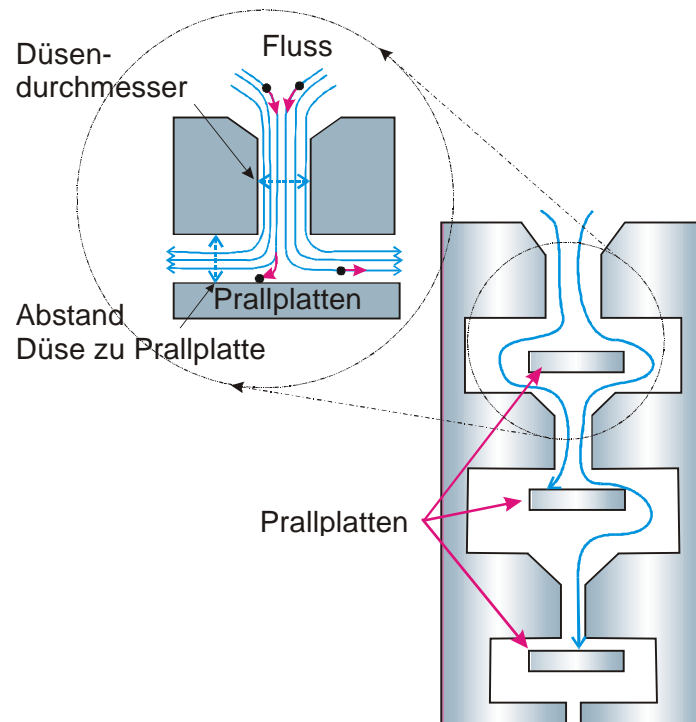


Abbildung 4-1: Funktionsschema eines Niederdruckimpaktors (Moisio, 1999)

Jede einzelne Impaktorstufe besteht aus einer Düse und einer Prallplatte, die in einem definierten Abstand zueinander stehen. Der mit Partikulat beladene Aerosolstrom wird durch die erste Düse hindurch beschleunigt und führt aufgrund des Trägheitsverhaltens der größten Partikelfraktion zu deren Abscheidung auf der ersten Impaktorstufe. Die übrigen Fraktionen können der Umlenkung des Stromes um 90° folgen, verbleiben also im Aerosol und werden daraufhin durch die zweite Düse erneut beschleunigt und es kommt zur Impaktion der nächstfeineren Partikelklasse. Dieser Vorgang setzt sich gemäß der Anzahl der vorhandenen Impaktorstufen fort. Jede Impaktorstufe ist so ausgelegt, dass diejenigen Partikel abgeschieden werden, die größer oder gleich dem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser der Stufe sind. Der Trenndurchmesser wird durch den Durchmesser der Düsenbohrungen, den Abstand von Düsenplatte zu Prallplatte sowie durch die Druckverhältnisse in der Stufe bestimmt.

Im Gegensatz zu der im Funktionsschema (Abb. 4-1) dargestellten Einzeldüsenvariante wurde bei dem im Projekt verwendeten BERNER-Niederdruckimpaktor mit bis zu 250 Düsenbohrungen pro Impaktorstufe gearbeitet. Dadurch war ein relativ großer Probenvolumenstrom von 25,6 L/min erreichbar. Die Impaktorstufen waren zusätzlich mit vorgestanzten Aluminiumfolien belegt, die zuvor in einer Klimakammer bei 22 °C und 45 % relativer Luftfeuchte für mindestens 24 Stunden konditioniert und gewogen wurden. Nach abgeschlossener Belegung

mussten die Folien erneut gewogen werden, um eine Partikelmassenverteilung erstellen zu können. Tabelle 4-1 gibt die technischen Daten des BERNER-Niederdruckimpaktors wieder.

Tabelle 4-1: Technische Daten des BERNER-Niederdruckimpaktors

Stufe	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser d_{ae} [μm]	Anzahl der Düsenbohrungen
11	$\geq 16,0$	1
10	8,0 – 16,0	12
9	4,0 – 8,0	24
8	2,0 – 4,0	44
7	1,0 – 2,0	46
6	0,50 – 1,00	25
5	0,25 – 0,50	18
4	0,125 – 0,250	25
3	0,060 – 0,125	125
2	0,030 – 0,060	125
1	0,015 – 0,030	250
Volumenstrom [L/min] bei 20 °C und 1013 mbar		25,6
Betriebsdruck an der kritischen Düse [mbar]		40

Allgemein bekannte Fehlerquellen bei Messungen mit Niederdruckimpaktoren sind (Hinds, 1982; Burtscher und Majewski, 2004):

- Partikel können sich auch an den Wandungen des Impaktors niederschlagen und werden dadurch nicht mit auf den Sammelfolien erfasst.
- Durch zu viele abgelagerte Partikel auf einer Folie können sich die geometrischen Verhältnisse der Stufe verändern und damit zur Impaktion von Partikeln mit zu kleinem aerodynamischen Durchmesser führen. Zusätzlich können Partikel an den aufgehäuften Partikelansammlungen abprallen und mit dem Aerosolstrom zur nächsten Stufe mitgerissen werden.
- Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann es zu Verblasungen von bereits abgeschiedenen Partikeln kommen.
- Wegen der Abdeckung des großen Bereiches an aerodynamischen Durchmessern führt die vereinfachende Annahme einer einheitlichen Dichte des Partikulats zu unumgänglichen Fehlern bei der Auslegung der einzelnen Impaktorstufen.

- Die zu untersuchenden Partikel haben häufig keine kugelige Geometrie.

4.3 Elektrischer Niederdruckimpaktor (ELPI)

Im Gegensatz zum unter 4.2 beschriebenen BERNER-Impaktor bietet der ELPI die Möglichkeit ohne zeitaufwändige Wägung der Impaktorfolien das Partikelemissionsverhalten eines Motors sekundlich zu erfassen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das ebenfalls auf Impaktorfolien aus Aluminium gesammelte Partikulat weiteren physikalischen oder chemischen Untersuchungen zuzuführen. Der entscheidende Unterschied zum herkömmlichen Impaktor besteht darin, dass alle Stufen voneinander elektrisch isoliert sind und jeweils mit einem hochpräzisen Elektrometer verbunden sind, welches Ströme im Femto-Amperebereich messen kann. Treffen geladene Partikel auf eine Impaktorstufe, so fließt ein Strom, der detektiert werden kann. Durch die ELPI-Software werden diese Ströme zum Beispiel in Partikelmassenverteilungen umgerechnet.

Generell können mit dem hier verwendeten ELPI Partikel im Größenbereich von 0,03 bis 10 μm detektiert werden. Die Klassierung der Partikel erfolgt wie beim BERNER-Impaktor nach dem Prinzip der Trägheitsabscheidung und somit nach deren aerodynamischen Durchmessern in dreizehn Größenklassen. Von den dreizehn Impaktorstufen werden nur zwölf elektrisch ausgewertet. Die oberste Stufe mit der Nummer 13 hat die Funktion eines Vorabscheiders und wird deshalb nicht mit berücksichtigt. Abbildung 4-2 gibt den schematischen Aufbau des ELPI wieder.

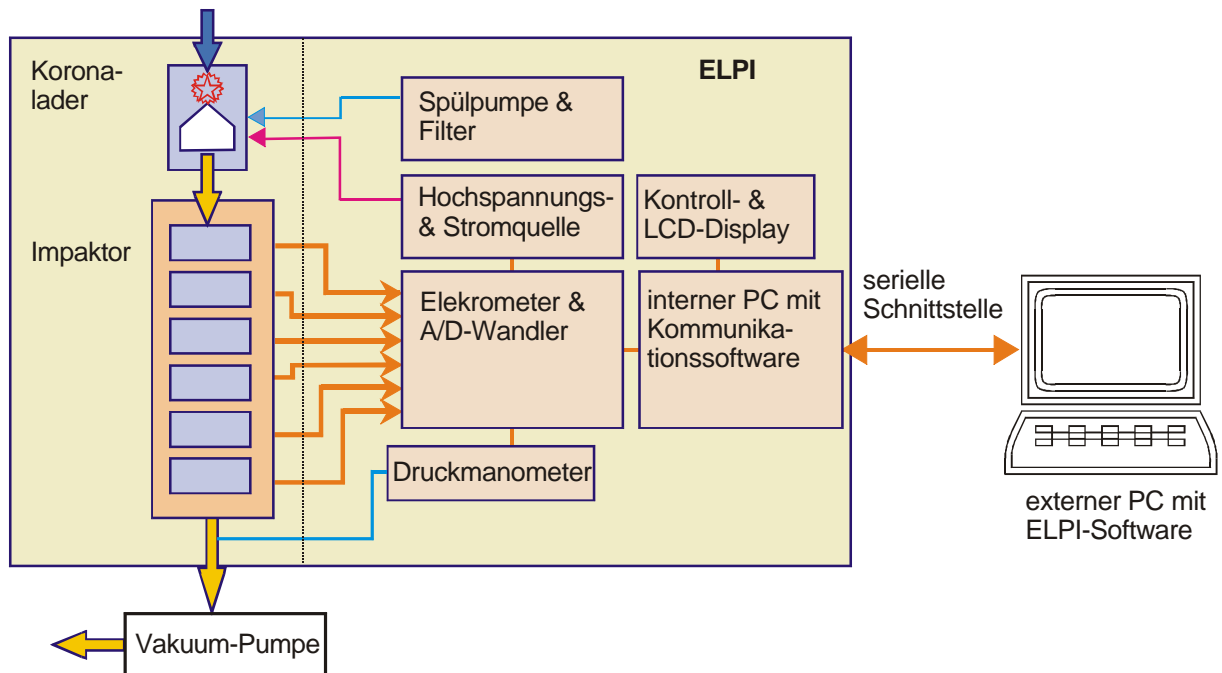


Abbildung 4-2: ELPI Schema (Dekati Ltd., 2001)

Angezogen durch eine Vakuumpumpe gelangt die partikelbeladene Luft zuerst in einen Koronalader. Im Zentrum ist eine Koronanadel aus Wolfram (0,1 mm Durchmesser, 10 mm Länge) installiert. Sie wird mit einer Hochspannung von 5 kV versorgt und dadurch werden positiv geladene Ionen erzeugt. Diese Ionen werden mit einer durchschnittlichen Feldstärke von 1 kV/cm in Richtung Laderwand bewegt. Das so entstandene Koronafeld tritt in Wechselwirkung mit der einströmenden Probe. Partikel kleiner als ungefähr 2 μm kollidieren aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung mit Ionen und werden unipolar aufgeladen (Diffusionsladung). Größere Partikel werden demgegenüber durch Feldladungsprozesse in den geladenen Zustand versetzt (Moisio, 1999). Um zu verhindern, dass Partikel mit einem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser kleiner als 30 nm in den Impaktorbereich des ELPI eindringen und damit durch Diffusion für Missweisungen auf anderen Impaktorstufen sorgen, schließt sich eine Ionenfalle an, deren Spannung mit 400 V auf diese Partikelgrößenklasse abgestimmt ist. Die übrigen geladenen Partikel dringen in den Impaktor ein und werden gemäß ihres Trägheitsverhaltens klassiert. Jede der dreizehn Impaktorstufen besteht wie schon in Kapitel 4.2 erwähnt aus einer Düsen- und einer Prallplatte. Innerhalb des ELPI-Impaktors wird eine Beschleunigung des Probenahmestroms durch eine Druckabsenkung bis auf 10,00 kPa bewirkt. Tabelle 4-2 zeigt die Trenndurchmesser der einzelnen Impaktorstufen, sowie die Düsenbohrungen und die herrschenden Druckverhältnisse.

Tabelle 4-2: Technische Daten des ELPI-Impaktors

Stufe	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser d_{ae} [μm]	Anzahl der Düsenbohrungen	Druck [kPa]
Einlass	-	-	101,33
13	= 10,0	1	101,32
12	6,8 – 10,0	1	101,29
11	4,4 – 6,8	3	101,24
10	2,5 – 4,4	14	101,18
9	1,6 – 2,5	17	101,01
8	1,0 – 1,6	20	100,51
7	0,65 – 1,00	48	99,66
6	0,40 – 0,65	50	97,08
5	0,26 – 0,40	27	88,80
4	0,17 – 0,26	19	67,96
3	0,108 – 0,170	21	38,53
2	0,060 – 0,108	58	21,70
1	0,030 – 0,060	69	10,00

4.4 Elektrischer Mobilitätsdurchmesser

Einige von den unter 3.2.2.3 beschriebenen Messverfahren nutzen gezielt die Ladung von Partikeln aus, um sie in unterschiedliche Größenklassen einteilen zu können. Die Entstehung von Partikulat auf natürliche Weise oder durch technische Prozesse führt fast immer zu unterschiedlich stark geladenen Teilchen. Gerade auch beim pneumatischen Transport kommt es zur sogenannten Triboaufladung durch den Kontakt der Partikel untereinander oder mit den Wänden des Strömungsraumes (Leschonski, 2000). Die Stärke der Aufladung ist allerdings von vielen wenig beeinflussbaren Parametern abhängig, wie zum Beispiel dem Material der Kontaktpartner, der Partikelform, der Intensität des Kontaktes oder der Temperatur. Bedingt dadurch ist die Triboaufladung ohne Weiteres für messtechnische Zwecke nicht geeignet. Stattdessen arbeiten ladungsbasierte Messgeräte mit der kontrollierten Aufladung von Partikeln. Demzufolge entstehen physikalisch eindeutige Zusammenhänge zwischen Partikelgröße und Ladung. Die Aufladung erfolgt hierbei mit Ionen, die auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Zu nennen sind an dieser Stelle die Koronaentladung, radioaktive Strahler bzw. die

Fotoemission. Das hier verwendete SMPS-System benutzt als Ionenquelle radioaktives Krypton 85 (β -Strahler), um den Probenahmestrom ins Ladungsgleichgewicht zu versetzen, bevor die eigentliche Klassierung des Aerosols stattfindet.

Hauptsächlich stehen Aerosolpartikeln drei Mechanismen für die Aufladung zur Verfügung. Neben der elektrostatischen Aufladung, zu der auch die Triboaufladung zählt, sind dies Diffusions- und Feldladung. Während erstere, wie schon erwähnt, für die Messtechnik weitestgehend ungeeignet ist, spielen beim Vorhandensein einer entsprechenden Ionenquelle nur die letzten beiden Mechanismen eine entscheidende Rolle (Hinds, 1982).

Die Diffusionsladung ist besonders für Partikel $< 0,2 \mu\text{m}$ dominant, da die Ionen aufgrund ihrer thermischen Beweglichkeit respektive der BROWNSchen Molekularbewegung zu den Partikeln diffundieren und sich mit einer mittleren thermischen Geschwindigkeit v_i dort anlagern (Leschonski, 2000). Der Mechanismus ist dabei unabhängig von einem äußeren elektrischen Feld und weitestgehend von der Art des Partikelmaterials (Hinds, 1982). Das Material wird durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 mit berücksichtigt. Formel 4.17 gibt die berechnete, durchschnittliche Partikelladung wieder (Moisio, 1999) und stützt sich auf eine BOLTZMANN-Verteilung.

$$q_{\text{diff}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot d_p \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{e^2 \cdot d_p \cdot v_i \cdot N_0 \cdot t}{4 \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T} \right) \quad (4.17)$$

Hierin bedeuten:

q_{diff} :	Partikelladung durch Diffusion
ϵ_0 :	Dielektrizitätskonstante
k :	BOLTZMANN-Konstante
T :	absolute Temperatur
e :	Elementarladung
v_i :	mittlere thermische Partikelgeschwindigkeit
N_0 :	Ionenkonzentration
t :	Verweilzeit der Partikel in der Aufladezone

Für Partikel $< 0,05 \mu\text{m}$ wird der Anteil der geladenen Teilchen von der BOLTZMANN-Verteilung als zu gering bestimmt. In diesem Fall erweist es sich als sinnvoll, eine FUCHS-Verteilung für die Bestimmung der Ladungsverteilungen einzusetzen, die von Wiedensohler (1988) detailliert dargestellt worden ist.

Bei Partikelgrößen $> 0,5 \mu\text{m}$ dominiert vor allem der Feldladungsmechanismus den Aufladungsprozess. Hierbei ist gemäß der Bezeichnung des Mechanismus ein elektrisches Feld vorhanden, auf dessen Feldlinien die von der Ionenquelle gebildeten Ionen entlangwandern, bis sie auf ein Partikel treffen, an das sie sich anlagern können. Die Ionenanlagerung hat aufgrund der aufgenommenen Ladung eine feldabstoßende Wirkung des Partikels zur Folge und führt letztlich zu einer Sättigungsaufladung mit der Folge, dass weitere Kollisionen mit Ionen verhindert werden. Mathematisch ausgedrückt lässt sich die Partikelladung durch ein elektrisches Feld mit Formel 4.18 beschreiben (Moisio, 1999):

$$q_{\text{feld}} = \left(\frac{3 \cdot \varepsilon_p}{\varepsilon_p + 2} \right) \cdot \left(\frac{\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot E_0 \cdot d_p^2}{e} \right) \cdot \left(\frac{N_0 \cdot b_i \cdot e \cdot t / 4 \cdot \varepsilon_0}{N_0 \cdot b_i \cdot e \cdot t / 4 \cdot \varepsilon_0 + 1} \right) \quad (4.18)$$

Hierin bedeuten:

q_{feld} :	Partikelladung durch elektrisches Feld
ε_p :	Dielektrizitätskonstante des Partikels
E_0 :	elektrische Feldstärke
b_i :	elektrische Mobilität der Ionen

Die ersten beiden Terme in 4.18 repräsentieren den Zustand der Sättigungsaufladung, wobei der erste die Abhängigkeit von der Art des Partikelmateriale anhand der Dielektrizitätskonstante wiedergibt und der zweite die elektrische Feldstärke sowie die Partikeloberfläche berücksichtigt (Moisio, 1999). Term drei formuliert schließlich die Zeitabhängigkeit des Ladungsprozesses.

Im Übergangsbereich zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $0,5 \mu\text{m}$ tragen beide Mechanismen zu gleichen Teilen zur Partikelladung bei (Leschonski, 2000).

Durch den Einsatz von Gleichungen 4.17 und 4.18 lassen sich für alle im Dieselmotorabgas vorkommenden Partikelgrößen die Anzahlen der jeweils zu erwartenden Elementarladungen berechnen. Die Kenntnis über die Ladungsverteilungen in Abhängigkeit von der Größe des Partikels bildet die Grundlage für die Bestimmung des sogenannten elektrischen Mobilitätsdurchmessers.

Ein geladenes Partikel, das einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, besitzt je nach Feldstärke eine unterschiedlich große elektrische Mobilität Z . Z gibt mathematisch das Verhältnis aus Partikelgeschwindigkeit w und der anliegenden elektrischen Feldstärke E wieder (4.19).

$$Z = \frac{w}{E} \quad (4.19)$$

Da elektrische Kraft und die durch das Partikel verursachte Widerstandskraft miteinander im Gleichgewicht stehen, lässt sich formulieren (Leschonski, 2000; TSI, 2002):

$$F_e = q \cdot E = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p \cdot w}{C_c} = F_d \quad (4.20)$$

Dabei sind:

F_e :	elektrische Kraft
q :	elektrische Ladung
E :	elektrische Feldstärke
η :	Viskosität
w :	Partikelgeschwindigkeit
F_d :	Widerstandskraft

Durch Umformen ergeben sich unter Berücksichtigung von 4.19 für die Mobilität Z Gleichung 4.21 und den Partikeldurchmesser d_p Gleichung 4.22:

$$Z = \frac{q \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad (4.21)$$

$$d_p = \frac{q \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot Z} \quad (4.22)$$

Die elektrische Ladung q lässt sich aus dem Produkt von Anzahl n und Elementarladung e berechnen (4.23).

$$q = n \cdot e \quad (4.23)$$

Die Fähigkeit eines elektrostatischen Klassierers, Partikel im Hinblick auf deren elektrische Mobilität hin zu trennen, hängt neben der Partikelgeschwindigkeit und der Feldstärke zusätzlich von der Gerätegeometrie und den gewählten Flussraten ab. Im Falle des hier verwendeten SMPS-Systems (vgl. Abb. 4-3 in Kap. 4.5) finden deshalb neben der Probenflussrate f_{Pr} , der Ummantelungsluflrate f_U , dem äußeren und inneren Ringradius des Klassiererrohres ($r_{\bar{a}}$ und r_i), der durchschnittlichen Spannung \bar{V} an der Innenelektrode und der Länge L zwischen Probenein- und -auslass ihre Berücksichtigung. Gleichungen 4.24 und 4.25 bringen zum Ausdruck, in welchem Verhältnis die Parameter zueinander stehen und damit Z bzw. die Bandbreite der elektrischen Mobilität ΔZ beeinflussen (TSI, 2002).

$$Z = \frac{f_U}{2 \cdot \pi \cdot \bar{V} \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{r_{\bar{a}}}{r_i}\right) \quad (4.24)$$

$$\Delta Z = \frac{f_{Pr}}{\pi \cdot \bar{V} \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{r_{\bar{a}}}{r_i}\right) \quad (4.25)$$

Durch Kombination der Gleichungen 4.21 und 4.24 entsteht Formel 4.26, die den Partikeldurchmesser, die an der Innenelektrode anliegende Spannung, die Anzahl der auf dem Partikel befindlichen Ladungen, die Flussraten des Klassierers und seine Geometrie miteinander verbindet.

$$\frac{d_p}{C_c} = \frac{2 \cdot n \cdot e \cdot \bar{V} \cdot L}{3 \cdot \eta \cdot f_{Sch} \cdot \ln\left(\frac{r_{\bar{a}}}{r_i}\right)} \quad (4.26)$$

Gemäß diesem Zusammenhang klassiert das SMPS-System die im Probenstrom vorhandenen Partikel in ihre Größenfraktionen mit elektrischen Mobilitätsdurchmessern zwischen 10 nm und 1 µm. Im folgenden Kapitel wird das Messsystem näher erläutert.

4.5 Scanning-Mobility-Particle-Sizer (SMPS)

Zum besseren Verständnis der Arbeitsweise des SMPS-Systems soll Abbildung 4-3 beitragen, die alle wichtigen Komponenten wiedergibt.

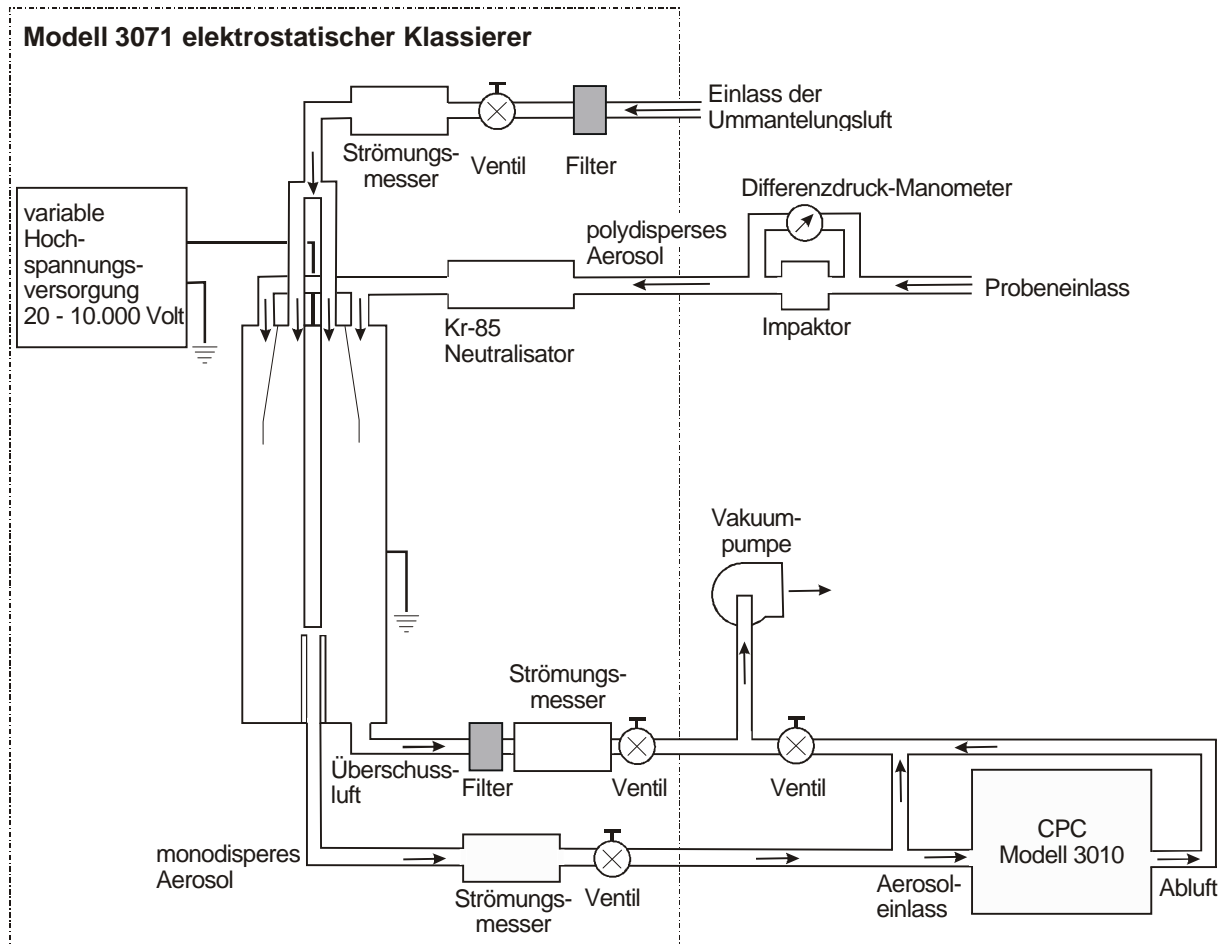


Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau des SMPS-Systems (TSI, 2002)

Der partikelbeladene Probengasstrom (1 L/min), das sogenannte polydisperse Aerosol, gelangt über einen Vorimpaktor in den mit Krypton 85 bestückten Neutralisator. Der Vorimpaktor dient zur Abscheidung von für die Messung irrelevanten Partikelgrößenklassen. Die Abscheidung ist durch Veränderung des Düsendurchmessers und des Probenahmefflusses in bestimmten Grenzen variabel. Im Zuge der hier vorgestellten Untersuchungen wurden auf diese Weise Partikel größer als 410 nm aus dem polydispersen Aerosol entfernt.

Wie aus den in 4.4 getroffenen Ausführungen hervorgeht, dient das radioaktive Krypton im Neutralisator zur künstlichen Aufladung des Partikulats und damit zur möglichst raschen Erzeugung eines Gleichgewichtsverteilungszustandes an Ladungen bezüglich der unterschiedlichen Partikelgrößenklassen. Das polydisperse Aerosol verlässt den Neutralisator danach in Richtung des eigentlichen Klassierers. Dieser besteht aus zwei konzentrisch angeordneten, elektropolierten Edelstahlrohren. Neben dem Probenaaerosol strömt partikelfreie Luft mit in den Klassierer ein, die um das innere Rohr einen Luftschleier legt. Durch die laminaren

Strömungsverhältnisse durchmischen sich das Aerosol und die Schleierluft nicht. Das äußere Rohr ist geerdet und das innere kann mit einer definierten Hochspannung versorgt werden. Folglich bildet sich zwischen beiden ein elektrisches Feld aus, das in der Lage ist, positiv geladenes Partikulat aus dem Probenstrom in Richtung der inneren negativen Elektrode zu beschleunigen. Abhängig von der elektrischen Mobilität, den eingestellten Flussraten und den geometrischen Gegebenheiten erreichen bei einer bestimmten angelegten Spannung nur Partikel mit einem definierten elektrischen Mobilitätsdurchmesser den am unteren Ende des inneren Rohres befindlichen Ringspalt. Von dort aus gelangt das nun monodisperse Aerosol in den Kondensationspartikelzähler (CPC), der in Abbildung 4-4 etwas detaillierter dargestellt ist.

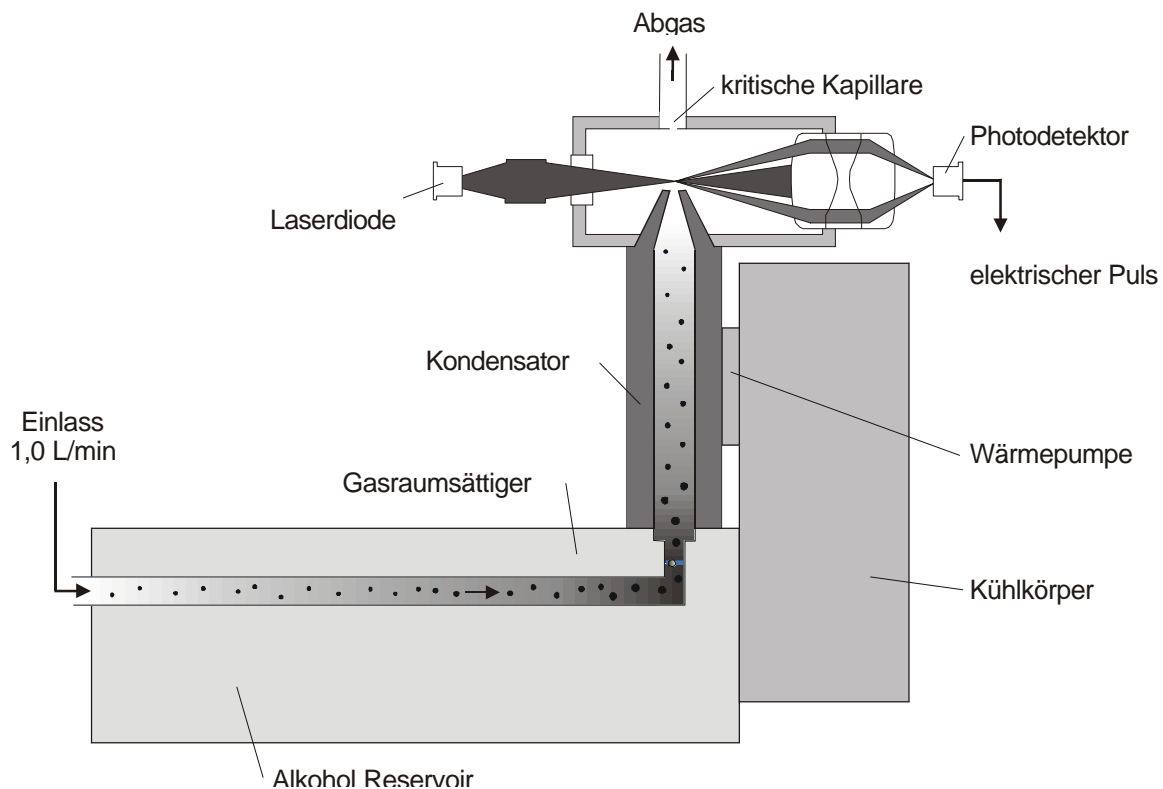


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Kondensationspartikelzählers (CPC)

Das monodisperse Aerosol gelangt in eine mit n-Butanol gesättigte Atmosphäre und verlässt zusammen mit dem Alkohol anschließend den Gasraumsättiger in Richtung einer Kondensatoreinheit. Die Partikel wirken hier als Kondensationskeime für das n-Butanol, und es kommt aufgrund des Mechanismus der heterogenen Kondensation zur Tröpfchenbildung. Die Tröpfchen nehmen eine Größe zwischen zwei und drei Mikrometer an und können somit leicht optisch detektiert werden. Die Detektions- bzw. Zähleinheit des CPC besteht aus einer Laser-

diode und einem Photodetektor. Durch die Synchronisation von Klassierer und CPC und der in der Software hinterlegten Übertragungszeit zwischen den beiden Geräteeinheiten ist es möglich, die Partikelanzahlverteilung für einen eingestellten Partikelgrößenbereich innerhalb kurzer Zeit (bspw. 90 s) zu erfassen.

5 Experimenteller Aufbau

Grundlage für die Beprobung von Dieselmotorenabgas war immer der am Institut für Technologie und Biosystemtechnik eingerichtete Emissionsprüfstand. Die Motoren, die verwendeten Testverfahren, die unterschiedlichen Kraftstoffe, die schematischen Aufbauten sowie die Probenahme des Partikulats werden im Folgenden beschrieben.

5.1 Die Mercedes-Benz Versuchsmotoren und die verwendeten Testverfahren

Als Versuchsmotoren standen zwei Mercedes-Benz Motoren zur Verfügung, wobei der Motor der Baureihe OM 904 LA gemäß Abgasnorm EURO II zertifiziert war. Der Sechszylindermotor der Baureihe OM 906 LA entsprach den Vorschriften der Abgasnorm EURO III. Im Gegensatz dazu konnte Rothe (2006) auf einen gemäß EURO IV zertifizierten MAN-Motor (D0834) zurückgreifen. Beide Mercedes-Benz Motoren kommen vor allen Dingen im Bereich der leichten Lkw bis 7,5 t zulässiges Gesamtgewicht (Atego), in den unteren Motorisierungsvarianten der Axor-Baureihe (bis 26 t zulässiges Gesamtgewicht) und den kommunalen Spezialfahrzeugen (Econic) zum Einsatz. Die technischen Daten beider Motoren sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Technische Daten der Mercedes-Benz Motoren OM 904 LA und OM 906 LA

Zylinder	4	6
Hubvolumen	4250 cm ³	6370 cm ³
Kolbenhub	130 mm	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm	102 mm
Verdichtungsverhältnis	17,4 : 1	17,4 : 1
Nennleistung	125 kW bei 2300 min ⁻¹	205 kW bei 2200 min ⁻¹
maximales Drehmoment	635 Nm bei 1380 min ⁻¹	1100 Nm bei 1200 – 1600 min ⁻¹
Leerlaufdrehzahl	600 min ⁻¹	600 min ⁻¹
Aufladung	Abgasturbolader mit Ladeluftkühlung	Abgasturbolader mit Ladeluftkühlung
Abgasnorm	EURO II	EURO III

Für die Emissionsprüfungen mussten, gemäß der Einstufungen der Motoren in unterschiedliche Abgasnormen, zwei verschiedene Testverfahren herangezogen werden. Der Vierzylindermotor OM 904 LA wurde anhand des 13-Stufen-Tests untersucht, der sich auf die ECE-Regelung Nr 49 (ECE-R 49) abstützt und für die Zertifizierung von Nutzfahrzeugdieselmotoren bis einschließlich der Abgasstufe EURO II gesetzlich vorgeschrieben war (Richtlinie 88/77/EWG). Abbildung 5-1 zeigt die dreizehn verschiedenen Betriebspunkte (BP) des Tests, wobei der Leerlauf als Betriebspunkt 1 insgesamt dreimal angesteuert werden muss und deshalb gleichzeitig die Betriebspunkte 7 und 13 repräsentiert. Die wiedergegebenen Prozentangaben geben die Wichtung der einzelnen Betriebspunkte für das Gesamtergebnis an. Leerlauf (BP 1,7,13), maximales Drehmoment (BP 6) und Nennleistung (BP 8) dominieren mit 60 % das Endresultat.

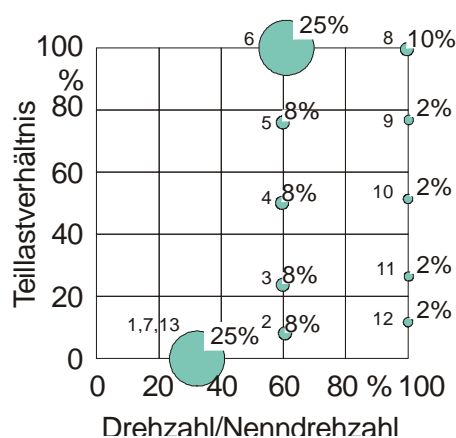


Abbildung 5-1: Vorgescriebene Lastpunkte des ECE-R 49 Tests (DieselNet, 2004b)

Aus dieser Darstellung (Abb. 5-1) leitet sich für den OM 904 LA folgendes Lastkollektiv ab (Tab. 5-2).

Tabelle 5-2: Lastkollektiv des OM 904 LA gemäß ECE-R 49 Test

Lastpunkt	Drehzahl [min^{-1}]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]
1	600	0	0
2	1380	60	9
3	1380	155	22
4	1380	310	45
5	1380	475	69
6	1380	635	92
7	600	0	0
8	2300	490	118
9	2300	362	87
10	2300	245	59
11	2300	120	29
12	2300	52	13
13	600	0	0

Zusätzliche Untersuchungen am OM 904 LA fanden im so genannten 5-Punkte-Test statt, der in erster Linie das Beanspruchungsprofil landwirtschaftlicher Nutzfahrzeuge widerspiegelt. Im Jahre 1981 wurde von der damaligen Firma KHD Köln ein Feldversuch zur Bestimmung der durchschnittlichen Auslastung von Schlepper-Motoren durchgeführt (Welschhof, 1981). Dabei zeigte es sich, dass in 2/3 der Einsatzzeit weniger als 50 % des maximalen Motordrehmomentes benötigt wurden. Von Vellguth (1987) wurde vorgeschlagen, die Ergebnisse dieses Flottenversuches als Grundlage für Abgasuntersuchungen zu verwenden, wobei der reale Betrieb von Schlepper-Motoren am Prüfstand nach Maßgabe von fünf typischen Motorauslastungen simuliert wird. In diesen Auslastungen sind landwirtschaftliche Arbeiten wie das Pflügen, Transporte im Feld und auf Feldwegen, Pflegearbeiten mit und ohne Zapfwelle, Straßen Transporte, Rangierarbeiten sowie die Leerlaufanteile aus allen Arbeiten mit berücksichtigt. Abbildung 5-2 zeigt die entsprechenden Lastpunkte von A bis E unter Berücksichtigung der oben erwähnten Untersuchungsergebnisse, womit die Betriebspunkte mit einem relativen Drehmoment unter 50 % (B,C,D,E) einen Anteil von 69 % am gesamten Test einnehmen. Der 5-Punkte-Test ist speziell auf die Belange landwirtschaftlich genutzter Motoren abgestellt,

wohingegen der europäisch eingeführte 8-Punkte-Test nach ISO 8178 C1 zur Zertifizierung für alle „Non-Road“-Fahrzeuge gilt. Zu dieser Gruppe gehören neben den landwirtschaftlichen Traktoren auch Baumaschinen, Gabelstapler, Kompressoren und andere dieselbetriebene Maschinen, die jeweils sehr unterschiedlichen Lastanforderungen unterliegen. Die acht Betriebspunkte des 8-Punkte-Tests sind identisch mit acht entsprechenden Betriebspunkten aus dem 13-Stufen-Test.

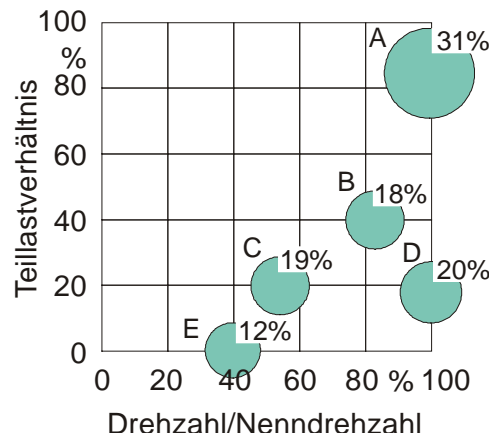


Abbildung 5-2: Lastpunkte des 5-Punkte-Tests

Aus den in Abbildung 5-2 gezeigten Betriebspunkten leitet sich für den OM 904 LA das in Tabelle 5-3 wiedergegebene Lastkollektiv ab.

Tabelle 5-3: Lastkollektiv des OM 904 LA gemäß 5-Punkte-Test

Lastpunkt	Drehzahl [min^{-1}]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]
A	2185	432	99
B	1955	236	48
C	1219	197	25
D	2300	74	18
E	920	0	0

Für den OM 906 LA wurde auf den europäischen 13-Phasen-Test (ESC-Test) zurückgegriffen, den auch Rothe (2006) für den gemäß EURO IV zertifizierten MAN-Motor verwendete. Der ESC-Test schreibt gemäß der Richtlinie 1999/96/EG vor, dass über einen Zeitraum von 28 Minuten wiederum dreizehn unterschiedliche Lastpunkte in einer definierten Abfolge durch den Motor eingenommen werden müssen und dabei die gas- und partikelförmigen Schadstoffe erfasst werden. Abbildung 5-3 gibt einen allgemeinen Überblick über die vorgeschriebenen

Prüfpunkte, die durch drei weitere frei wählbare Punkte aus dem dunkel hinterlegten Kennfeld ergänzt werden dürfen. Diese drei Sonderpunkte sollen vermeiden, dass die Motoren seitens der Hersteller gezielt auf die dreizehn vorgeschriebenen Lastpunkte optimiert werden, dabei aber im restlichen Kennfeld von den durchschnittlichen Schadstoffemissionen abweichen. Die Prozentzahlen in Abbildung 5-3 markieren wieder den Einfluss, den jeder Prüfpunkt auf das Gesamtergebn des ESC-Tests ausübt. Im Gegensatz zum ECE-R 49 oder 5-Punkte-Test gibt es keine den Test besonders dominierenden Betriebspunkte.

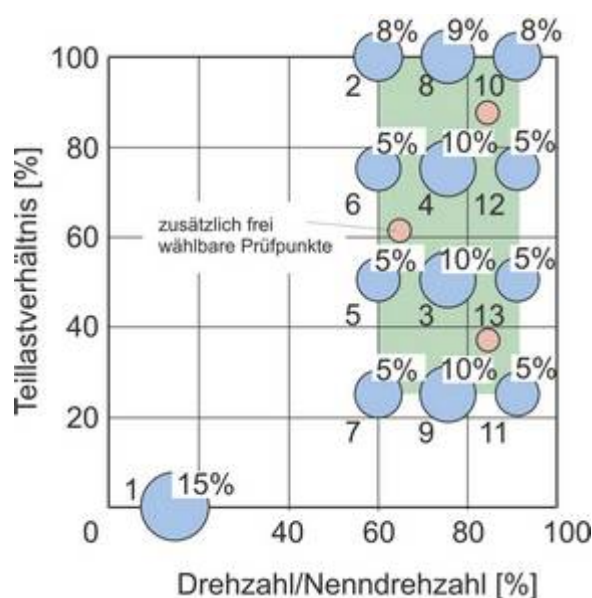


Abbildung 5-3: Vorgeschriebene Lastpunkte des ESC-Tests (DieselNet, 2004b)

Das aus Abbildung 5-3 ableitbare spezifische Lastkollektiv für den OM 906 LA ist in Tabelle 5-4 wiedergegeben.

Tabelle 5-4: Lastkollektiv des OM 906 LA gemäß ESC-Test

Lastpunkt	Drehzahl [min^{-1}]	Drehmoment [Nm]	Leistung [kW]
1	600	0	0
2	1400	1105	162
3	1800	527	99
4	1800	784	148
5	1400	553	81
6	1400	824	121
7	1400	277	41
8	1800	1047	197
9	1800	266	50
10	2200	889	205
11	2200	226	52
12	2200	666	153
13	2200	448	103

5.2 Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes

Die Abbildungen 5-4 und 5-6 geben den jeweiligen schematischen Aufbau des Emissionsprüfstandes für die beiden Motoren wieder. Für die Messung der gesetzlich limitierten gasförmigen Abgasemissionen standen herkömmliche Gasanalysatoren zur Verfügung. Die Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes des Abgases erfolgte mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) der Firma Ratfish (RS 55-T). Die Stickoxide wurden durch einen Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma Eco Physics (CLD 700 EL ht) analysiert und der Kohlenmonoxidgehalt wurde mit dem nichtdispersum Infrarotlichtverfahren (NDIR) bestimmt. Der NDIR-Analysator stammte von der Firma Maihak (Multor S 710).

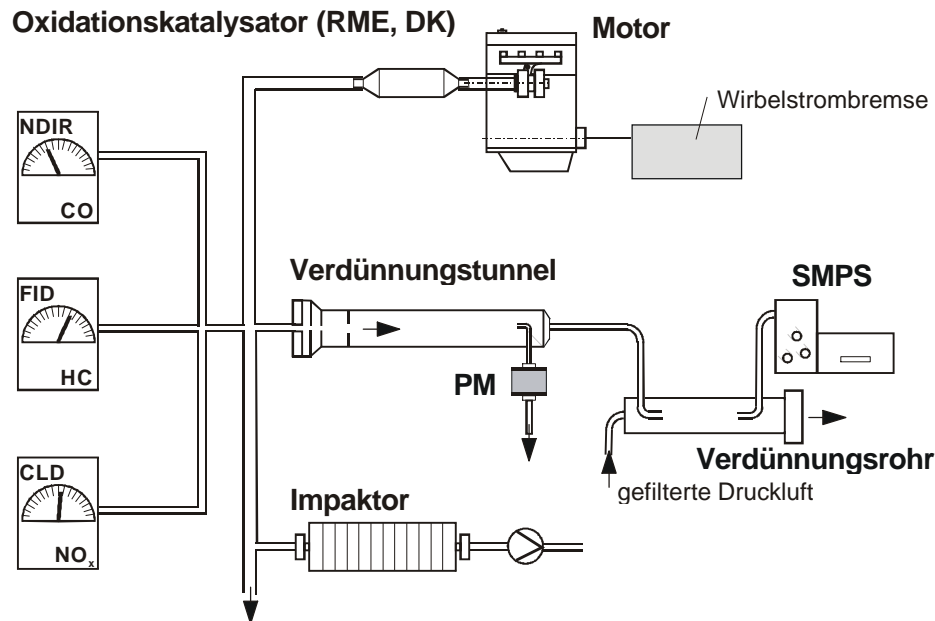


Abbildung 5-4: Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes für den OM 904 LA

Bedarfsgerecht konnte am OM 904 LA ein Oxidationskatalysator in den Abgasstrang montiert werden, der bei Untersuchungen der Betriebspunkte Leerlauf (1,7,13) und maximales Drehmoment (6) des 13-Stufen-Tests zur Anwendung kam, um dessen Wirkungen auf die verschiedenen Abgasparameter bei kaltem bzw. heißem Abgas zu bestimmen.

Eine Fehlbedienung des Verdünnungstunnels, die im Rahmen der Voruntersuchungen zur Partikelmassenprobenahme am Emissionsprüfstand des OM 904 LA verursacht wurde, führte zu Partikelfilterbelegungszeiten von bis zu zwei Stunden pro Betriebspunkt. Angesichts begrenzter Kraftstoffvorräte konnte aufgrund der inakzeptabel langen Beprobungszeiten für die PM, dieser Abgasparameter nicht berücksichtigt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Bedienungsfehler jedoch entdeckt, was die Probenahme aus dem Abgasverdünnungstunnel schließlich doch ermöglichte. Deshalb wird im Ergebnisteil eine Darstellung der Partikelmasseemission aus dem verdünnten Abgas für den 13-Stufen-Test des OM 904 LA gezeigt, die zwar DK2 beinhaltet aber eine nicht zu den hier vorgestellten Untersuchungen gehörende Charge Biodiesel (RME) berücksichtigt (Abb. 7-13). Weder für RME1 noch für DK1 konnten die Messungen wegen unzureichender Kraftstoffrestbestände wiederholt werden.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der Partikelanzahlverteilungen mittels eines SMPS-Messsystems musste zur Vermeidung von Überladungen des Systems eine zusätzliche Verdünnungsstufe in Form eines hierfür konstruierten Verdünnungsrohres eingebaut werden (Abb. 5-4). Über einen vorgeschalteten Massendurchflussregler konnte ein exakter

Volumenstrom getrockneter und gefilterter Druckluft als Verdünnungsluft für die sekundäre Verdünnung zur Verfügung gestellt werden.

Die Beprobung des Impaktors erfolgte aus dem Rohabgas. Aus räumlichen Einschränkungen wurde hierzu eine Fünflochsonde verwendet, die in Abbildung 5-5 schematisch wiedergegeben ist (Tschöke et al., 2002). Zur Vermeidung von Kondensation wurde der Impaktor vor der Beprobung bei 100 °C für jeweils 10 Minuten vorgeheizt. Diese Vorwärmung reichte jedoch letztlich nicht aus, um Kondensation bei den Schwachlastpunkten (bspw. Leerlauf) vollständig zu unterbinden. Dementsprechend wurde die Konditionierung des Impaktors für die Messungen am OM 906 LA optimiert (vgl. Kap. 6.2.1). Um die Impaktorscheiben dennoch für eine zuverlässige Auswertung heranziehen zu können, war eine 24-stündige Konditionierung bei 22 ± 3 °C und 45 ± 8 % Luftfeuchtigkeit unbedingt erforderlich. Hierdurch ließen sich reproduzierbare Wäageergebnisse erzielen.

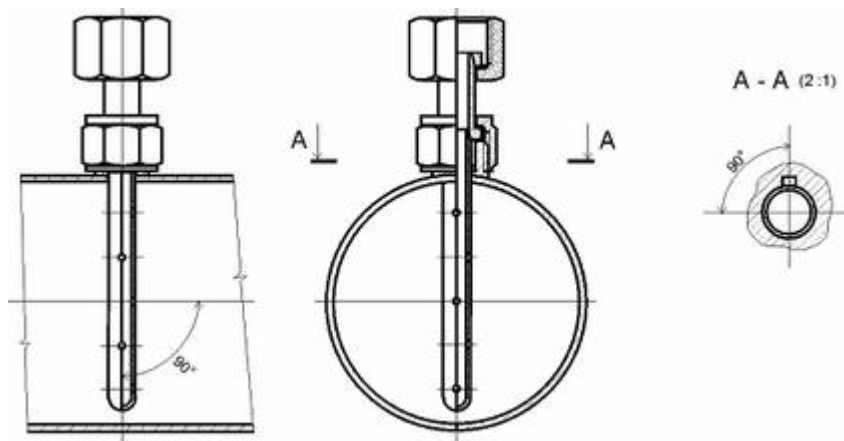


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung einer Fünflochsonde (Tschöke et al., 2002)

Die Partikelmasseergebnisse beider Motoren basieren auf Wägungen von mit verdünntem Abgas beladenen teflonbeschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex, T60A20), die jeweils vor und nach der Beprobung für 24 Stunden bei 22 ± 3 °C und 45 ± 8 % Luftfeuchtigkeit konditioniert wurden. Die Beprobung für den OM 906 LA erfolgte nach den Vorgaben des ESC-Tests parallel zum 28-minütigen Testlauf, während für den OM 904 LA die Betriebspunkte einzeln angesteuert und beprobt wurden.

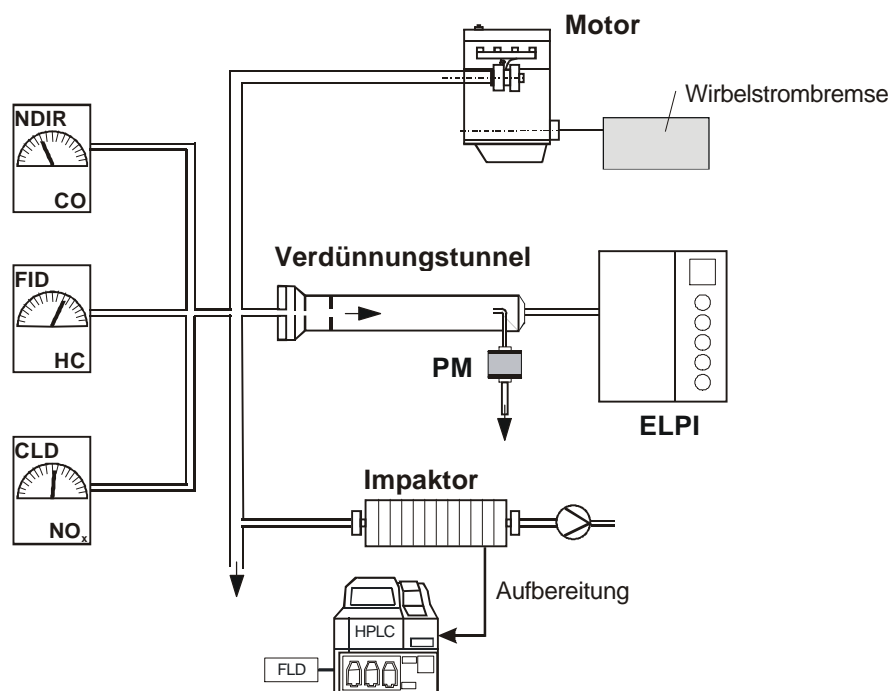


Abbildung 5-6: Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes für den OM 906 LA

Alle Messungen mit dem ELPI erfolgten ebenfalls mit verdünntem Abgas (Abb. 5-6). Aufgrund der räumlichen Gegebenheiten konnte auch in diesem Fall keine Hakensonde in den Abgasstrom eingebaut werden. Erneut wurde eine Fünflochsonde verwendet, die in der Nähe des Beprobungspunktes für die Partikelmasse platziert wurde. Zur Gewährleistung der repräsentativen Probenahme waren drei Löcher in Strömungsrichtung angeordnet und zwei dazu um 90° versetzt an der Seite (Tschöke et al., 2002; vgl. Abb. 5-5).

Gemäß dem Ziel der Arbeit, eine differenzierte Analyse des bei der dieselmotorischen Verbrennung entstehenden Partikulats vorzunehmen, wurde die Beprobung des verdünnten Abgases mittels eines BERNER-Niederdruckimpaktors überprüft. Dabei stellte sich recht bald heraus, dass die während eines ESC-Tests erzielbaren Beladungen auf den einzelnen Impaktorstufen bei weitem nicht ausreichen, um für die anschließende PAK-Analytik genügend quantifizierbares Material zu sammeln. Aus dem verdünnten Abgas konnte verglichen mit dem Rohabgas etwa nur ein Zehntel der Partikelgesamtmasse gewonnen werden (vgl. Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: Beladungen der einzelnen Impaktorstufen aus dem verdünnten und unverdünnten Abgas des OM 906 LA während zweier ESC-Testläufe mit DK3

Impaktorstufe	Probe verdünntes Abgas [µg]	Probe unverdünntes Abgas [µg]
10	7	37
9	15	33
8	14	40
7	23	120
6	61	156
5	46	262
4	63	315
3	50	1288
2	117	1798
1	26	551
Summe	422	4600

Deshalb fiel die Wahl der Beprobung auf das Rohabgas. Damit wurde gleichzeitig in Kauf genommen, einen Teil der leichtflüchtigen PAK nicht mehr mit erfassen zu können, weil die Abgastemperaturen im Verlauf des Tests bis auf über 400 °C anstiegen. Somit konnte Naphthalin nicht an den impaktierten Partikeln nachgewiesen werden. Zur sicheren Vermeidung von Kondensation innerhalb des Impaktors wurde dieser zuvor für mindestens zwölf Stunden auf 120 °C vorgeheizt. Ein repräsentativer Teilstrom des Abgases wurde mit einer im Abgasstrang zentriert angebrachten Hakensonde kurz hinter dem Auspuffendtopf des Motors in den Impaktor gesogen (vgl. Abbildung 5-7). Die Krümmung der Sonde betrug 60°, um Partikelverluste an den Wandungen zu minimieren (Hinds, 1982).



Abbildung 5-7: Probenahmesonde für die BERNER-Impaktormessungen aus dem Rohabgas
- eingelötet in einen Teilabschnitt des Abgasrohres

5.3 Verwendete Kraftstoffe

Insgesamt acht verschiedene Kraftstoffe konnten im Zuge dieser Arbeit berücksichtigt werden. Für den Vierzylindermotor OM 904 LA standen davon drei unterschiedliche zur Verfügung. Neben zwei Dieselmotorkraftstoffen (DK1 und DK2) gemäß DIN EN 590 wurde auch ein normgerechter Biodiesel (RME1) gemäß DIN EN 14214 verwendet. DK1 hatte zum Zeitpunkt der Untersuchungen mit einem Schwefelgehalt von 290 ppm noch Marktrelevanz für den Bereich der EU, ist aber seit dem 01. Januar 2005 als Dieselmotorkraftstoff für Nutzfahrzeuge bzw. Personenkraftwagen nicht mehr zugelassen (Richtlinie 2003/17/EG). Damit kommt den mit DK1 erzielten Ergebnissen mittlerweile eher akademische Bedeutung zu, im Sinne eines „worst-case“-Falles. Im Gegensatz dazu ist DK2 mit einem Schwefelgehalt von 50 ppm nach wie vor ein in der EU zugelassener und an öffentlichen Tankstellen gehandelter Dieselmotorkraftstoff. In Deutschland sind seit Anfang 2003 praktisch nur noch Dieselmotorkraftstoffe mit einem Schwefelgehalt bis zu 10 ppm erhältlich (VCD, 2002). Tabelle 5-6 zeigt einen Auszug aus den Kraftstoffanalysen. Es werden nur solche Parameter zum direkten Vergleich aufgeführt, die für die meisten Kraftstoffe analysiert wurden. Die detaillierten Untersuchungsergebnisse befinden sich im Anhang (Tabellen 10-1 bis 10-8). Alle drei Kraftstoffe unterscheiden sich deutlich im Schwefelgehalt. RME1 hat am wenigsten Schwefel und DK1 mit 290 ppm am meisten. Im Vergleich zu den fossilen Dieselmotorkraftstoffen hat RME1 eine deutlich höhere Dichte und Viskosität sowie einen höheren Wassergehalt. Allerdings haben alle drei eine vergleichbare Zündwilligkeit mit Cetanzahlen zwischen 53 und 55 (vgl. Tabellen 10-1 bis 10-3). Die Dichteähnlichkeit von DK1 und DK2 gibt einen Hinweis auf vergleichbare Gesamtaromatengehalte, da

beide Parameter in guter Korrelation zueinander stehen (DieselNet, 2002a). Beim Biodiesel dagegen kann von Aromatenfreiheit ausgegangen werden (Mittelbach und Remschmidt, 2004).

Für den Sechszylindermotor konnten fünf verschiedene Kraftstoffe auf ihre Emissionen untersucht werden. Neben ebenfalls zwei herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffen (DK3 und DK4 gemäß DIN EN 590), waren ein vollsynthetischer Kraftstoff (GTL), ein fast schwefelfreier und aromatenreduzierter Dieselmotorkraftstoff (MK1) gemäß der schwedischen Norm SS 15 54 35 sowie ein weiterer Biodiesel (RME2 gemäß DIN EN 14214) vorhanden. Auch Rothe (2006) untersuchte in seiner Arbeit den Einfluss der Kraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten eines Dieselmotors. Er konnte hierfür auf einen EURO IV MAN-Nutzfahrzeugmotor (D0834) zurückgreifen, der ebenso wie der OM 906 LA im 13-Phasen-Test untersucht wurde. Der von Rothe (2006) verwendete Basiskraftstoff ähnelt DK4. Darüber hinaus verwendete er mit dem ECOPAR-Kraftstoff einen dem GTL vergleichbaren Fischer-Tropsch-Kraftstoff. Schließlich setzte Rothe (2006) auch einen schwedischen MK1 ein, wie er bei den hier gezeigten Untersuchungen berücksichtigt wurde. Aufgrund der Ähnlichkeit der verwendeten Kraftstoffe und den gleichen Motortestverfahren ergeben sich an dieser Stelle die besten Vergleichsmöglichkeiten beider Arbeiten (vgl. Kap. 7.2).

Tabelle 5-6: Auszug aus den Kraftstoffanalysen der verwendeten Kraftstoffe

Parameter	Einheit	Resultate							
		DK1	DK2	RME1	DK3	DK4	GTL	MK1	RME2
Dichte	kg/m ³	821,8	825,1	883,0	827,1	833,8	786,8	813,2	883,2
Viskosität	mm ² /s	2,2	2,3	4,5	2,2	2,7	3,6	1,9	4,3
CFPP	°C	-14	-27	-14	-23	-18	3	< -37	-15
Wassergehalt	mg/kg	70	20	230	65	40	390	29	170
Schwefelgehalt	mg/kg	290	41	< 10	< 10	3	< 2	< 5	n.a.
Monoaromaten	Gew.-%	n.a.	n.a.	n.a.	17,4	20,3	n.a.	5,2	n.a.
Polyaromaten	Gew.-%	4,9	4,9	n.a.	5,3	4,5	n.a.	< 0,1	n.a.

n.a.: nicht analysiert

Die Dichten der beiden herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffe (DK3 und DK4) liegen innerhalb der durch die Kraftstoffnorm EN 590 zugelassenen Grenzen von 820 bis 845 kg/m³. Der GTL-Kraftstoff hingegen erfüllt diese Anforderungen nicht. Mit einer Dichte von lediglich 787 kg/m³ wird das zulässige Minimum deutlich unterschritten. Obwohl für GTL der Mono- bzw. Poly-

aromatengehalt nicht analysiert wurde, kann gerade aufgrund der geringen Dichte davon ausgegangen werden, dass aromatische Kohlenwasserstoffe nicht enthalten sind (Alleman und McCormick, 2003; Clark et al., 2005, Lämmermann und Held, 2006). Für den sogenannten Fischer-Tropsch-Prozess stehen gemäß Alleman und McCormick (2003) im Prinzip zwei mögliche Grundvarianten zur Verfügung, die zu unterschiedlichen Produkten führen. Während der Hochtemperaturprozess (300-350 °C) vorwiegend zur Herstellung benzinartiger Kohlenwasserstoffgemische geeignet ist, führt der Niedertemperaturprozess (200-240 °C) zu hochmolekularen Verbindungen, die durch milde Crackbedingungen zu dieselartigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden. Beim Niedertemperaturprozess entstehen so gut wie keine aromatischen Verbindungen. Ein steigender Aromatengehalt geht in aller Regel einher mit einem Anstieg der Dichte (DieselNet, 2002a), was im Falle der mineralischen Kraftstoffe MK1, DK3 und DK4 sowie des synthetischen Kraftstoffes GTL bestätigt wird. Bezogen auf die normativen Vorgaben in Bezug auf die Dichte entsprechen MK1 und RME2 der jeweils gültigen Norm.

Die Grenzwerte für die Viskosität werden von allen Kraftstoffen gemäß der anzuwendenden Normen eingehalten. Aus Mangel einer Normung von GTL wurden die Anforderungen der EN 590 unterstellt. Da der CFPP-Wert von der Jahreszeit abhängig ist, kann nicht endgültig über Erfüllung bzw. Nichterfüllung der Forderungen aus den Normen entschieden werden. Dennoch fällt der GTL-Kraftstoff mit dem über 0 °C liegenden Ergebnis auf. Dies deutet auf einen hohen n-Paraffingehalt hin, der zu frühzeitiger Kristallisation und damit schneller Verstopfung des bei der Labortestmethode verwendeten Siebs führt (Alleman und McCormick, 2003). Als besonders wintertauglich erweist sich der schwedische Dieseldieselkraftstoff MK1.

Alle Kraftstoffe können praktisch als schwefelfrei angesehen werden. Auch wenn für RME2 keine Analyse durchgeführt wurde, so ist aus der Literatur bekannt (Majewski, 2005), dass die typisch analysierten Schwefelgehalte für Biodiesel auf der Basis pflanzlicher Öle unterhalb von 10 ppm liegen.

Zur Verdeutlichung der Kraftstoffeigenschaften soll auch Abbildung 5-8 beitragen, die das Siedeverhalten wiedergibt.

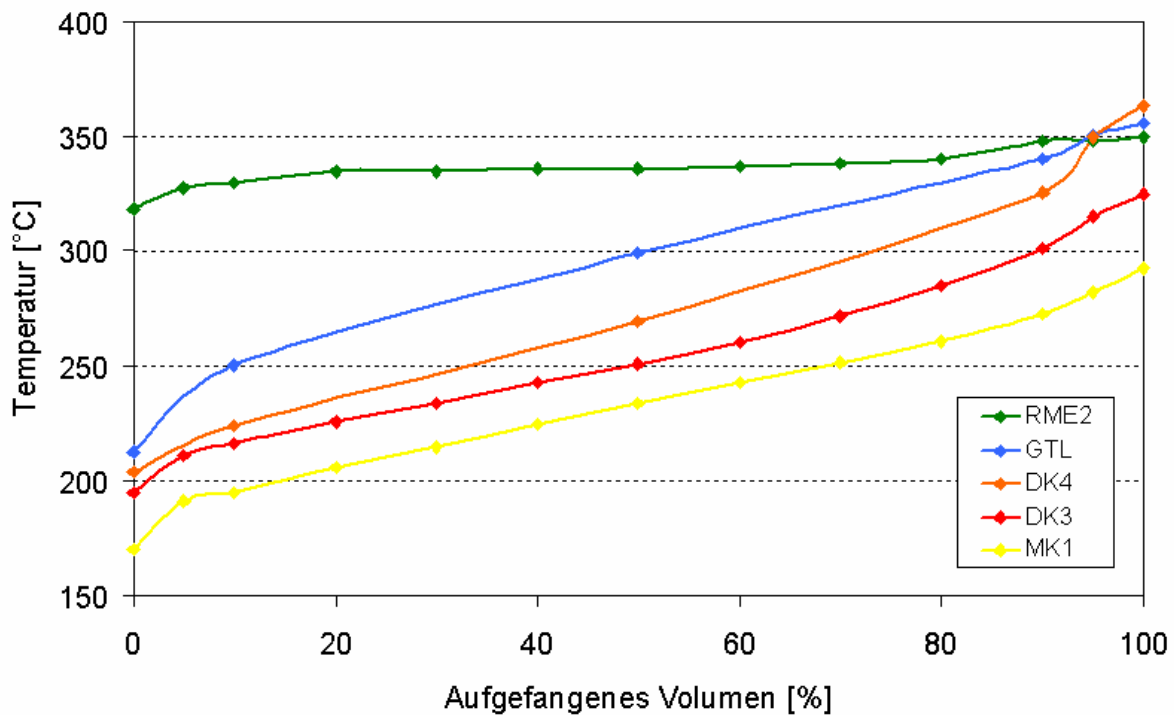


Abbildung 5-8: Siedeverläufe der verwendeten Kraftstoffe

Die Siedeverläufe unterstreichen die breite Spanne an verwendeten Kraftstoffen. Der unter anderem in arktischen Gebieten gebräuchliche MK1 beinhaltet die leichtflüchtigsten Komponenten und hat ein Siedeende unterhalb von 300 °C. An zweiter Stelle folgt DK3, der sich über weite Strecken mit einer Differenz von etwa 20 bis 25 °C oberhalb von MK1 bewegt. Der Abstand wird erst zum Siedeende hin größer. DK4 siedet konsequent höher als DK3, wobei sich der Abstand mit dem aufgefundenen Volumen vergrößert. Der Destillationsbeginn von GTL fällt fast zusammen mit dem von DK3 und DK4. Der weitere Verlauf der Siedelinie liegt dann aber deutlich über den Werten für die beiden herkömmlichen Kraftstoffe. Erst am Ende kommt es zu einer Überschneidung mit DK4. RME2 grenzt sich durch den sehr hohen Siedebeginn von 318 °C besonders stark von allen anderen Kraftstoffen ab. Dafür ist der weitere Verlauf extrem flach, sodass das Siedeende mit dem von GTL und DK4 zusammenfällt.

Die unterschiedlichen Siedelinien repräsentieren vier verschiedene Kraftstoffarten, die alle als Kraftstoffe für Dieselmotoren Verwendung finden. DK3 und DK4 stehen zusammen für die aus Rohöl gewonnen Kraftstoffe, die sich im Wesentlichen durch den jeweiligen Aromatengehalt unterscheiden. MK1 ist ein beinahe vollständig entschwefelter und entaromatisierter mineralischer Kraftstoff. Der vollsynthetische Kraftstoff GTL besteht aus langkettigen Alkanen mit hohen Siedepunkten und der RME2 überwiegend aus Methylestern mit Kohlenstoffketten

aus 18 C-Atomen, die von der Ölsäure des Rapsöls stammen. Somit stand für die hier beschriebenen Emissionsuntersuchungen ein breites Spektrum an unterschiedlichen Kraftstoffen zur Verfügung.

6 Darstellung des chemisch analytischen Verfahrens

Im Folgenden wird die Erarbeitung des chemisch analytischen Verfahrens aufgezeigt. Hierzu wird zuerst die vollständige Methode zur Bestimmung von PAK an Partikeln unterschiedlicher Größenklassen beschrieben, bevor ausgewählte Einzelaspekte näher beleuchtet werden.

6.1 Die PAK-Analytik

Die Impaktorscheiben wurden gemäß dem unter 5.2 beschriebenen Verfahren mit Partikulat belegt und danach umgehend aus dem Impaktor entfernt, um die genaue Masse zu bestimmen. Jede einzelne der zehn Scheiben wurde dabei in einer Petrischale aufbewahrt. Zur Vermeidung von PAK-Verlust durch Lichteinfluss (Krahl, 1993; DIN ISO 11338-2, 2003) wurden diese zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt und nach der Wägung im Eisschrank bei -18 °C aufbewahrt.

Aus den zehn vorhandenen Größenklassen des BERNER-Niederdruckimpaktors (vgl. 4.2) wurden durch Zusammenfassung vier Klassen gebildet, die folgende aerodynamische Durchmesser repräsentieren:

Größenklasse 1	0,015 bis 0,060 µm
Größenklasse 2	0,060 bis 0,125 µm
Größenklasse 3	0,125 bis 1,000 µm
Größenklasse 4	1,000 bis 16,000 µm

Die Zusammenfassung war erforderlich, um für die PAK-Analytik genügend Partikulat zur Verfügung zu haben und den Zeitaufwand für die Analyse zu optimieren. Zusätzlich konnte aber der Bereich der ultrafeinen Partikel mit den Klassen 1 und 2 gezielt berücksichtigt werden.

Die zu den jeweiligen Größenklassen gehörenden Impaktorscheiben wurden in 250 mL Rundkolben überführt und mit 80 mL eines Lösemittelgemisches aus 10 Vol.-% Diethylether in n-Hexan versetzt. Danach wurden je 1 mL interner Standard (IST) zudosiert und die Scheiben

einer mindestens eine Minute andauernden Ultraschallbehandlung unterzogen. Diese Behandlung war unbedingt erforderlich, um ein vollständiges Ablösen des Partikulats von den Impaktorscheiben sicher zu stellen. Erst danach konnte das Kochen unter Rückfluss beginnen. Während der 120 Minuten wurde das Labor abgedunkelt, das Licht im Digestorium gelöscht und Rundkolben als auch aufgesetzter Kühler mit Aluminiumfolie zusätzlich vor Lichteinfall geschützt. Nach erfolgter Extraktion wurden die Extrakte mittels Membranfilter aus Cellulose-Acetat (Porendurchmesser 0,8 µm) filtriert. Dabei wurde das Filtrat in 100 mL Spitzkolben aufgefangen. Die Filtration war notwendig, um Verunreinigungen durch das in der Lösung befindliche feine Partikulat für die anschließende Aufarbeitung zu unterbinden und ein erneutes Adsorbieren der im Extrakt befindlichen PAK auszuschließen. Im nächsten Schritt wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer (Wasserbad 60 °C, Druck 700 mbar) auf etwa 1-2 mL eingeeengt und dann mit 1 mL Acetonitril unterschichtet. Der Spitzkolben wurde anschließend in ein Wasserbad bei 45 °C gehängt. Mittels eines sehr schwachen Stickstoffstroms wurde zuerst die Diethylether/Hexan-Phase vertrieben, womit die PAK vollständig in der Acetonitrilphase waren. Diese wurde dann noch bis auf etwa 100 µL eingeeengt. Abschließend konnte die Probe in ein Vial überführt und danach durch die HPLC analysiert werden.

Für die chromatographische Trennung wurde eine speziell für die PAK-Analytik entwickelte Trennsäule der Firma Supelco verwendet (Supelcosil LC-PAH). Deren Innendurchmesser betrug 4,6 mm und deren Länge 25 cm. Bei der Füllung handelte es sich um Kieselgel (5 µm) mit einer gebundenen Phase von Octadecylsilan. Diese Säule war in ein HPLC-System der Firma Hewlett Packard (HP 1090) integriert. Als mobile Phase wurden Wasser (Lösemittel A) und Acetonitril (Lösemittel B) verwendet. Während der Fluss während der gesamten Analyse konstant bei 1 mL/min gehalten wurde variierten die Anteile von Lösemittel B wie folgt:

Zeit [min]	Anteil B [%]
0	60
8	60
35	100
60	100
63	60
65	60

Wie schon unter 3.3.2 beschrieben, erfolgt die Identifizierung der PAK häufig mittels Fluoreszenzdetektion. Der hier verwendete Fluoreszenzdetektor (FLD) von Hewlett Packard (HP 1046A) war wie folgt programmiert:

Zeit [min]	Anregungswellenlänge [nm]	Emissionswellenlänge [nm]
0,0	277	323
12,0	220	314
15,5	251	368
20,2	237	460
22,8	237	390
26,0	277	380
32,0	232	420
37,6	290	410
44,8	250	400
47,0	275	370

6.2 Einzelaspekte der PAK-Analytik

Im Folgenden werden die Einzelaspekte der PAK-Analytik näher ausgeführt, um das Zustandekommen der unter 6.1 vorgestellten Analysenmethode nachvollziehen zu können. Zu den besonders wichtigen Zielen zählten eine hohe Reproduzierbarkeit, eine gute Praktikabilität und ein geringer Zeitaufwand der Methode. Unter diesen Gesichtspunkten wurden die einzelnen Analysenschritte jeweils optimiert.

6.2.1 Probenahme

Wie schon unter 5.2 geschildert, musste der Impaktor aus dem unverdünnten Abgas heraus belegt werden, da die während eines 28-minütigen ESC-Tests gesammelte Partikelmasse für eine wie hier beschriebene auf die Größenklasse bezogene PAK-Analyse nicht ausreichte. Die Beprobung aus dem Rohabgas wurde durch zahlreiche Versuche optimiert. Zu Beginn dieser Tests war der BERNER-Impaktor mit Dichtringen ausgestattet, die eine maximale Temperatur von 80 °C gestatteten. Deshalb musste zwischen Abgassonde (Abb. 5-7) und Impaktor eine Kühlstrecke installiert werden. Es wurden verschieden lange Edelstahlrohre und ein hitzebeständiger Schlauch ausgetestet. Dabei kam es zu unerwünschter Kondensation in der Kühlstrecke und im Impaktor selbst. Um einem dadurch begünstigten unkontrollierten Partikelverlust zwischen Sonde und Impaktor entgegen zu wirken, wurden temperaturbeständige Dichtungsringe (= 180 °C) beschafft. Damit konnte die Probenahme im direkten Anschluss an die Sonde realisiert werden. Weitere Versuche zur richtigen Temperierung des Impaktors schlossen sich daran an. Bei einer Aufwärmzeit von 30 Minuten bei 100 °C ergab sich fast das gleiche Bild wie bei der Verwendung eines unbeheizten Impaktors. Alle Impaktorstufen

waren in diesem Fall mit Kondensatflüssigkeit beaufschlagt, was eine reproduzierbare Beprobung ausschloss. Daraufhin erfolgten Versuche mit einem für mindestens zwölf Stunden auf 180 °C aufgeheizten Impaktor, der zwar die Kondensation unterband, allerdings durch die Höhe der Temperatur besonderes schwierig zu bedienen war. Letztlich erwies sich eine Aufwärmzeit von zwölf Stunden bei 120 °C als die praktikabelste Lösung für das größenklassierte Sammeln von Partikulat aus dem unverdünnten Abgas. Zwar musste der Impaktor nach wie vor mit Hitzeschutzhandschuhen zwischen Probennahmesonde und Impaktorpumpe geflanscht werden, aber die Verbrennungsgefahr konnte deutlich gesenkt werden. Außerdem wurde auch bei dieser Temperatur die Kondensation innerhalb des Impaktors vollständig vermieden, wodurch die ermittelten Partikelmasseverteilungen mit hoher Reproduzierbarkeit bestimmt werden konnten.

Herkömmliche Partikelmassefilter werden wie unter 5.2 beschrieben nach der Belegung für mindestens 24 Stunden bei $22 \pm 3^\circ\text{C}$ und $45 \pm 8\%$ relativer Luftfeuchte in einer Klimakammer für 24 Stunden gelagert, bevor sie gewogen werden. Diese Konditionierzeit würde im Falle der PAK-Analytik zwangsläufig mit einem Abbau der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe einhergehen. Aus diesem Grunde wurde eine Testreihe mit mehr als 40 belegten Impaktorscheiben unternommen, deren Masse direkt im Anschluss an die Belegung und nach einer Konditionierung von 24 Stunden erneut bestimmt wurde. Dabei stellte sich eine durchschnittliche Massezunahme von 2,6 µg ein, die innerhalb der Messgenauigkeit der Waage von $\pm 5\text{ µg}$ vernachlässigbar ist. Basierend auf diesem Ergebnis wurden alle Impaktorscheiben für die PAK-Analytik im Anschluss an die Belegung gewogen und bei nicht erfolgreicher direkter Aufarbeitung im Eisschrank bei -18°C zwischengelagert.

Im Zuge der Ausarbeitung einer optimalen Probenahme wurden auch Versuche durchgeführt, die in der Gasphase befindlichen PAK mittels Polyurethanschaum (PUF)/XAD-2-Kartuschen zusätzlich zu erfassen. Hierzu wurde eine solche Kartusche zwischen Impaktor und Vakuumpumpe geflanscht. Leider zeigte sich sehr schnell, dass eine derartige Versuchsanordnung nicht möglich war, da die für den geordneten Impaktorbetrieb notwendigen Drücke nicht mehr aufrechterhalten werden konnten. Eine Anordnung der Kartusche vor dem Impaktor schloss sich darüber hinaus durch das Temperaturlimit für das Adsorbermaterial XAD-2 von maximal 50 °C aus. Deshalb musste auf eine Miterfassung der flüchtigen PAK parallel zu den Impaktoruntersuchungen verzichtet werden.

6.2.2 Auswahl der Extraktionsmethode

Aufgrund der Vielfalt an in der Literatur dokumentierten Extraktionsverfahren (Levsen, 1988; Krah, 1993; Gratz et al., 2000; Wingfors et al., 2001) wurde das von Herbst (2004) entwickelte Verfahren zur Gewinnung von PAK aus Dieselpartikulat auf die mittels Impaktor gesammelten Partikelgrößenklassen angewendet. Hierbei wurden die Impaktorfolien in einen Serienextraktor der Firma IKA Laborgeräte überführt und anschließend für vier Stunden mit Toluol extrahiert. Dabei erwies sich die Überführung der aus Aluminiumfolie bestehenden Impaktorscheiben in den Extraktor als sehr problematisch. Die Scheiben mussten hierzu besonders aufwendig eingerollt werden, was zu unvermeidbarem Partikelverlust führte. Der Vorteil der vollautomatischen Extraktion inklusive Filtration des Lösemittels bei gleichzeitiger Verarbeitung von bis zu sechs Impaktorgößenklassen wurde dadurch zunichte gemacht. Eine Ultraschallbehandlung der Aluminiumfolien konnte aufgrund der baulichen Gegebenheiten des Extraktionssystems nicht erfolgen. Diesbezüglich wurden zwar Versuche unternommen, aber die Gefahr einer Verunreinigung der Probe durch das Ultraschallbad war zu groß. Auch eine Soxhletextraktion kam aufgrund der Platzierung der Impaktorstufen im Extraktor und den dadurch entstehenden Partikelverlust sowie die ausgeschlossene Ultraschallbehandlung ebenfalls nicht in Frage.

Aus diesen Gründen wurde auf das Kochen der Impaktorstufen unter Rückfluss zurückgegriffen (Krah, 1993). Die Extraktionsdauer betrug jeweils 120 Minuten. Aus der Vielfalt an möglichen Lösemitteln wurde in Anlehnung an die DIN ISO 11338-2 ein Gemisch aus n-Hexan mit 10 Vol.-% Diethylether benutzt, das zwei entscheidende Vorteile gegenüber dem besonders gängigen Toluol aufweist. Zum einen verursacht das n-Hexan/Diethylether-Gemisch einen geringeren Verlust an PAK mit zwei bis vier Ringen bei der Einengung im Rotationsverdampfer als Toluol (DIN ISO 11338-2, 2003) und zum anderen ist es nicht mit Acetonitril mischbar, was für das spätere Umlösen von hohem Nutzen ist. Das Lösemittelgemisch kann mit Acetonitril unterschichtet und durch einen Stickstoffstrom vertrieben werden. Dadurch werden die PAK in die Acetonitrilphase gezwungen, die wiederum besonders geeignet ist für die Injektion in die HPLC.

6.2.3 Auswahl des internen Standards

In der Literatur wird als interner Standard häufiger p-Quarterphenyl verwendet (Krah, 1993; von Borstel et al., 1995). Auch im Rahmen der hier ausgearbeiteten Methode wurde auf diese Substanz zurückgegriffen. Problematisch daran ist allerdings deren schlechte Löslichkeit in den unterschiedlichsten Lösemitteln (Herbst, 2004). Deshalb wurde eine sehr geringe

Einwaage von 178 µg p-Quarterphenyl in einem Liter des für die Extraktion verwendeten Lösemittelgemisches aus n-Hexan und Diethylether angesetzt. Die Vorratsflasche wurde durch Aluminiumfolie gegen Lichteinfall geschützt und zur Vermeidung von Auskristallisation permanent mittels Magnetrührer gerührt. Vor der Extraktion der Impaktorscheiben wurde jeweils 1 mL des internen Standards zudosiert.

Die Methode des internen Standards hat den Vorteil, dass unvermeidbare Fehler und Verluste während der Aufarbeitungsschritte kompensiert werden können. Die Zugabe einer nicht in den Realproben vorkommenden Standardverbindung und die entsprechend hierauf abgestimmte Kalibrierung des HPLC-Systems gewährleisten eine sichere Analyse.

Bei der Kalibrierung des Systems konnte dann für jeden einzelnen PAK ein Responsefaktor f_{PAK} ermittelt werden, der durch folgende Formel (6.1) in Relation zu den vorhandenen Massen und detektierten Flächen der Chromatogramme steht.

$$f_{PAK} = \frac{A(St) \cdot m(Ko)}{A(Ko) \cdot m(St)} \quad (6.1)$$

Hierbei bedeuten:

f_{PAK}	Responsefaktor eines PAK
$A(St)$	Fläche des Standards
$m(Ko)$	Masse der gesuchten Komponente
$A(Ko)$	Fläche der gesuchten Komponente
$m(St)$	Masse des Standards

Bei bekanntem Responsefaktor und bekannter zugegebener Masse an internem Standard kann nach der Integration eines Chromatogramms auf den in der Probe enthaltenen PAK-Gehalt zurück gerechnet werden. Die Responsefaktoren für die einzelnen PAK wurden im Rahmen der Kalibrierung anhand von Verdünnungsreihen mit neun verschiedenen Konzentrationen ermittelt.

6.2.4 Aufreinigung der Proben

Die Probenahme aus dem unverdünnten Abgas und sehr wahrscheinlich das ausgiebige Vorheizen des gesamten Impaktors für mindestens 12 Stunden auf 120 °C führten dazu, dass die gewonnenen Extrakte nach dem einfachen Filtrieren und Umlösen in Acetonitril ohne weitere Aufarbeitungsschritte mittels HPLC chromatographiert werden konnten. Das üblicherweise auf den Impaktorfolien zu sehende Kondensat, fehlte bei der hier angewendeten Art der Beprobung. Möglicherweise ist darin ein wesentlicher Grund für die einfache Weiter- bzw.

Aufarbeitung der Proben zu sehen. Die folgende Abbildung 6-1 zeigt das typische Chromatogramm einer Realprobe (blau), das mit dem Chromatogramm der Standardsubstanzen (rot) überlagert ist. Eine vollständig ungestörte Grundlinie zeigen die Standardsubstanzen. Die Verunreinigungen der Realprobe fallen aber derart schwach aus, dass eine problemlose Auswertung und sichere Identifizierung der Analyte vorgenommen werden kann.

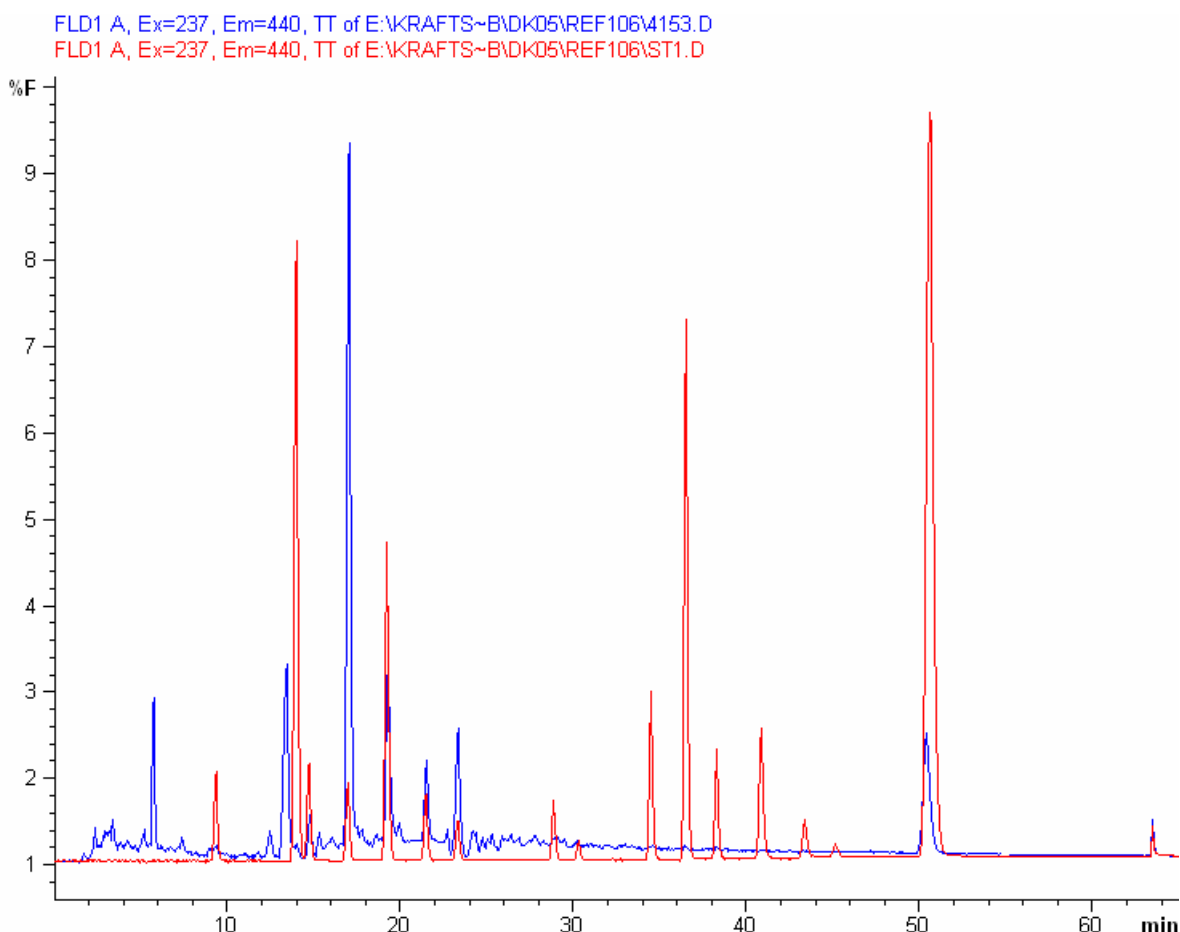


Abbildung 6-1: Beispielchromatogramm für die sehr gering verunreinigte Grundlinie der Realprobe (blau)

Im Gegensatz hierzu zeigt Abbildung 6-2 das Chromatogramm (blau) eines Vorversuchs, der eine Stufe des BERNER-Impaktors zeigt, die mit unverdünntem Abgas belegt wurde und sich dabei in einem lediglich für 30 Minuten bei 100 °C vorgeheizten Impaktor befand. Wiederum zeigt das rote Chromatogramm die Standardverbindungen. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Extraktion an Festphasenkartuschen zur Abtrennung der polaren (Kieselgel) und unpolaren Verunreinigungen (C18(ec)-Phase), bevor die Probe zur Analyse injiziert wurde. Trotz der erfolgten Aufreinigung wurde das Chromatogramm insbesondere im Retentionszeitenbereich zwischen 24 und 40 Minuten intensiv gestört. Dadurch gestaltete sich die Auswertung

tung bedeutend schwieriger. Besonders enttäuschend im Hinblick auf den enormen zeitlichen Aufwand blieb gerade das Aufreinigungsergebnis.

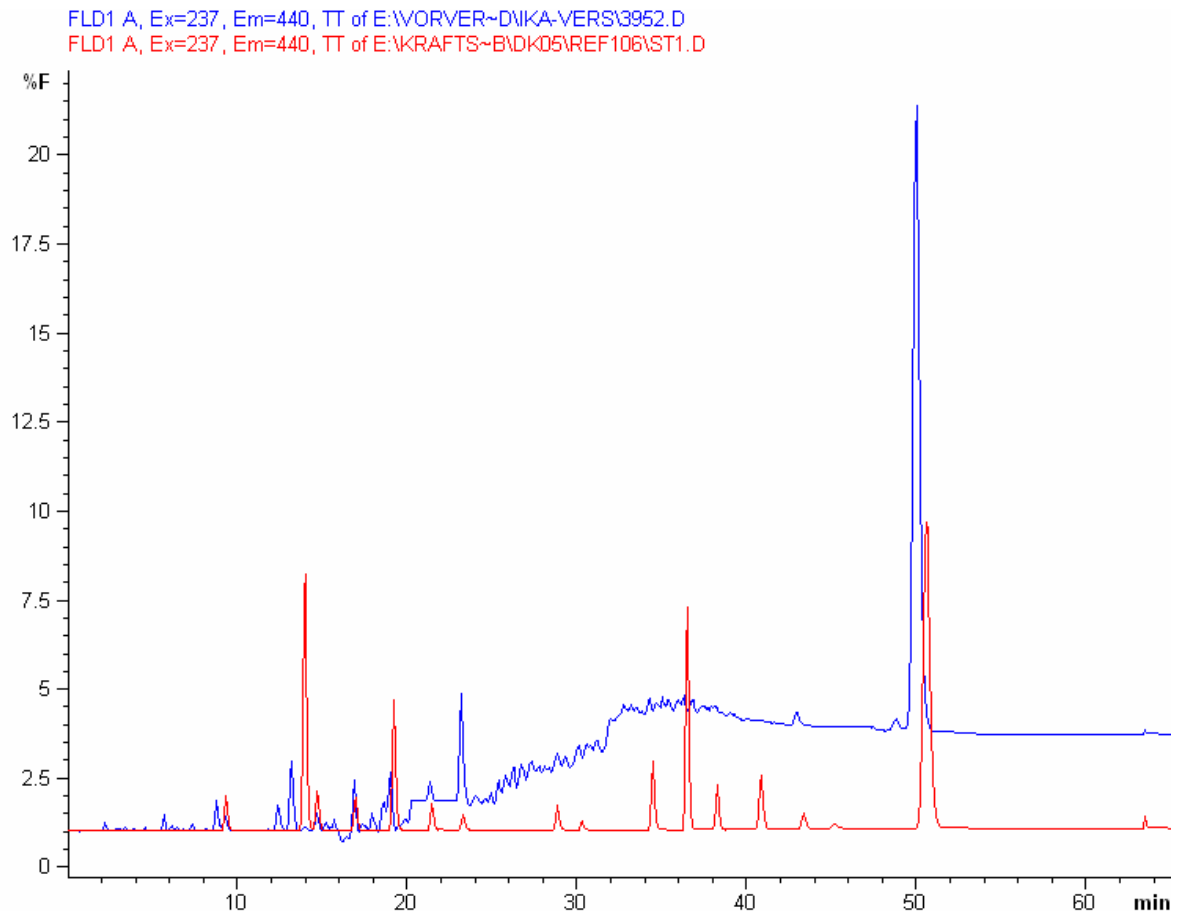


Abbildung 6-2: Beispielchromatogramm für die stark verunreinigte Grundlinie der Realprobe (blau) trotz Aufreinigung mittels Festphasenextraktion

6.2.5 Blindwert und Wiederfindung

Zur Überprüfung der Extraktions- und Aufreinigungsmethodik wurden Blindproben durchgeführt. Hierzu wurden unbelegte Impaktorscheiben dem gleichen Prozedere unterzogen wie belegte. Beginnend mit der Lagerung innerhalb des Impaktors während der Vorheizzeit bei 120 °C wurden die Aluminiumscheiben anschließend gewogen und in die Rundkolben überführt, mit Extraktionsmittel und internem Standard versetzt bevor sie dann für 120 Minuten unter Rückfluss und Lichtausschluss gekocht wurden. Analog zu den oben beschriebenen Schritten (vgl. Kap. 6.1) erfolgte die Filtration, die Einengung und das Umlösen der Probe in Acetonitril. Daran schloss sich die chromatographische Analyse an. Abbildung 6-3 zeigt das Chromatogramm einer solchen Blindprobe.

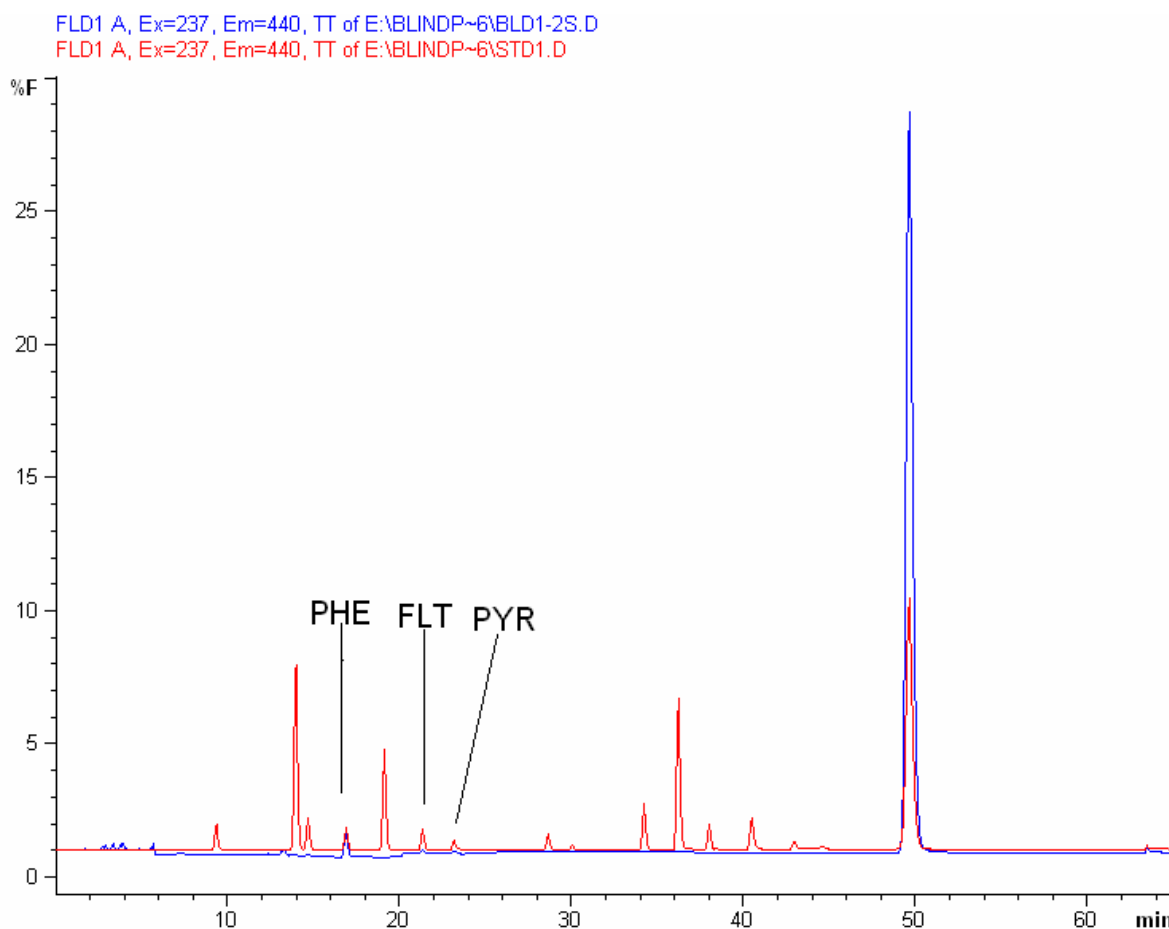


Abbildung 6-3: Chromatogramm einer Blindprobe im Vergleich mit dem Standard

Die Verunreinigung der Blindprobe mit drei PAK, die sich auch in der Standardsubstanz wiederfinden, wird anhand der Abbildung deutlich. Fluoranthen (FLT) und Pyren (PYR) sind zwar nachweisbar, spielen aber in Relation zu den in den Realproben vorhandenen Mengen keine Rolle. Phenanthren (PHE), das wesentlich stärker als Verunreinigung in der Blindprobe vorkommt, wurde hingegen bei der Auswertung der Realproben mittels Subtraktion berücksichtigt. Der Peak bei etwa 50 Minuten zeigt jeweils den internen Standard.

Zur Überprüfung der Wiederfindungsraten der entwickelten Analysenmethode wurden unbelegte Impaktorstufen mit 100 µL einer PAK-Standardsubstanz beträufelt und anschließend analog dem schon bekannten Aufarbeitungsschema (vgl. 6.1) verarbeitet. Dabei stellte es sich heraus, dass die Wiederfindungen für die Einzelsubstanzen bei etwa 90 % und darüber lagen und damit das Verfahren als sichere Nachweismethode kennzeichneten. Lediglich Naphthalin, Acenaphthen und Benzo(k)fluoranthen zeigten niedrigere Werte. Im Anhang findet sich eine

Übersichtstabelle (Tab. 10-9) mit den Werten für die verschiedenen PAK sowie der dazugehörigen Nachweisgrenzen, die von Herbst (2004) für die HPLC-Methode bestimmt wurden.

7 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse für die untersuchten limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten der beiden Motoren vorgestellt und diskutiert werden. Dabei werden die Ergebnisse von Rothe (2006) wie bereits eingangs beschrieben (Kap. 0) an den Stellen mit berücksichtigt, die einen Vergleich ermöglichen bzw. sinnvoll erscheinen lassen. Dies trifft für den OM 904 LA insbesondere auf die SMPS-Ergebnisse und die Vergleichsmessungen mit bzw. ohne Oxidationskatalysator zu. Im Falle des OM 906 LA bietet sich ein direkter Vergleich vor allem im Bereich der limitierten Abgaskomponenten unter Berücksichtigung unterschiedlicher Kraftstoffe an.

7.1 Mercedes-Benz OM 904 LA

Beginnend mit dem Vierzylindermotor OM 904 LA werden zuerst die Ergebnisse des 5-Punkte-Tests gezeigt und anschließend die des 13-Stufen-Tests.

7.1.1 5-Punkte-Test – Kohlenmonoxid

Abbildung 7-1 zeigt die ermittelten Kohlenmonoxidemissionen im 5-Punkte-Test. Alle drei Kraftstoffe emittieren unter Berücksichtigung der eingezeichneten Standardabweichungen in etwa gleich viel Kohlenmonoxid. Leichte Vorteile sind für DK2 zu beobachten. DK1 stößt am meisten aus und RME1 liegt zwischen beiden fossilen Kraftstoffen.

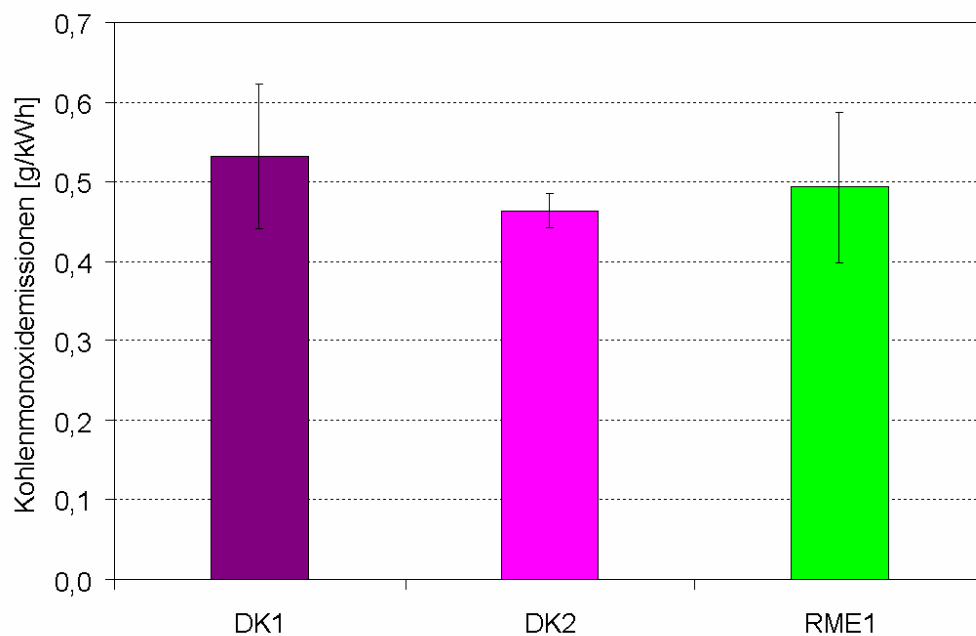


Abbildung 7-1: Kohlenmonoxidemissionen im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

7.1.2 5-Punkte-Test – Kohlenwasserstoffe

Abbildung 7-2 gibt die spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen im 5-Punkte-Test wieder.

Die beiden Kraftstoffe DK1 und DK2 emittieren wie zuvor bei den CO-Emissionen gesehen in etwa gleichviel Kohlenwasserstoffe. Die Verwendung von RME1 bewirkt in diesem Fall eine Reduktion der Emissionen um ca. 30 % gegenüber DK1.

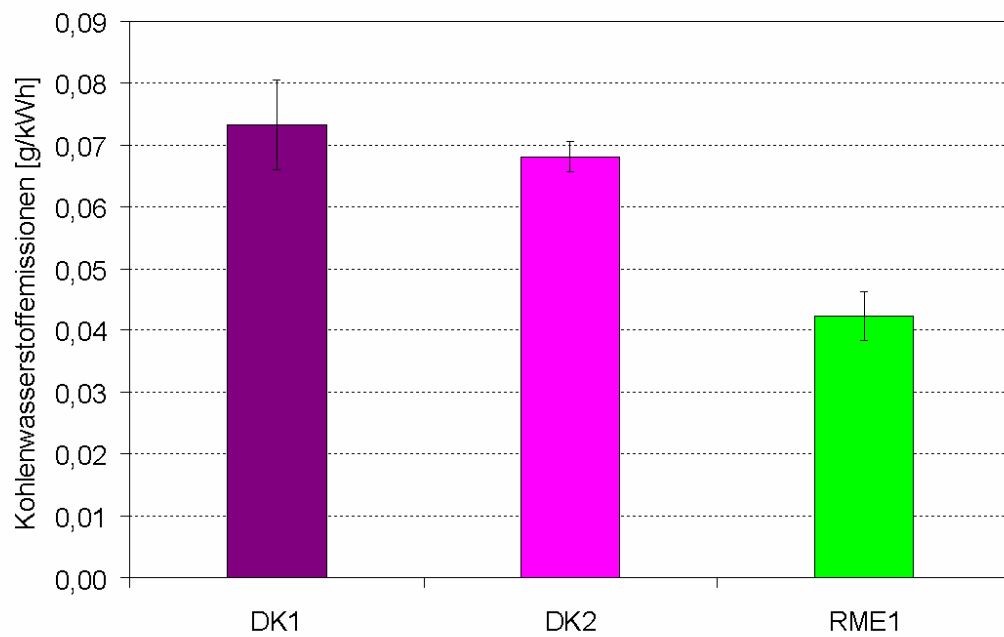


Abbildung 7-2: Kohlenwasserstoffemissionen im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

7.1.3 5-Punkte-Test – Stickoxide

Abbildung 7-3 zeigt den NO_x-Ausstoß des OM 904 LA im 5-Punkte-Test. Prozentual betrachtet führt die Verwendung von RME1 zu einer Mehremission von 34 % gegenüber DK1 und 24 % gegenüber DK2.

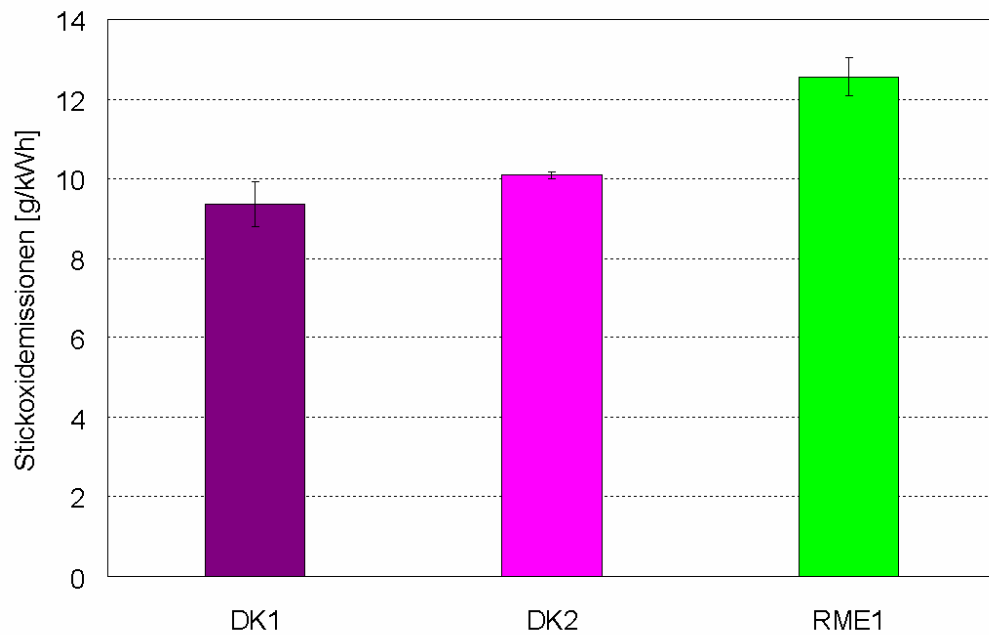


Abbildung 7-3: Stickoxidemissionen im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

7.1.4 5-Punkte-Test – Partikelmassenverteilung im unverdünnten Abgas

Abbildung 7-4 zeigt das Ergebnis für die Partikelmassenverteilungen im unverdünnten Abgas des OM 904 LA im 5-Punkte-Test. Das Emissionsmaximum liegt in einem aerodynamischen Durchmesserbereich zwischen 60 und 125 nm.

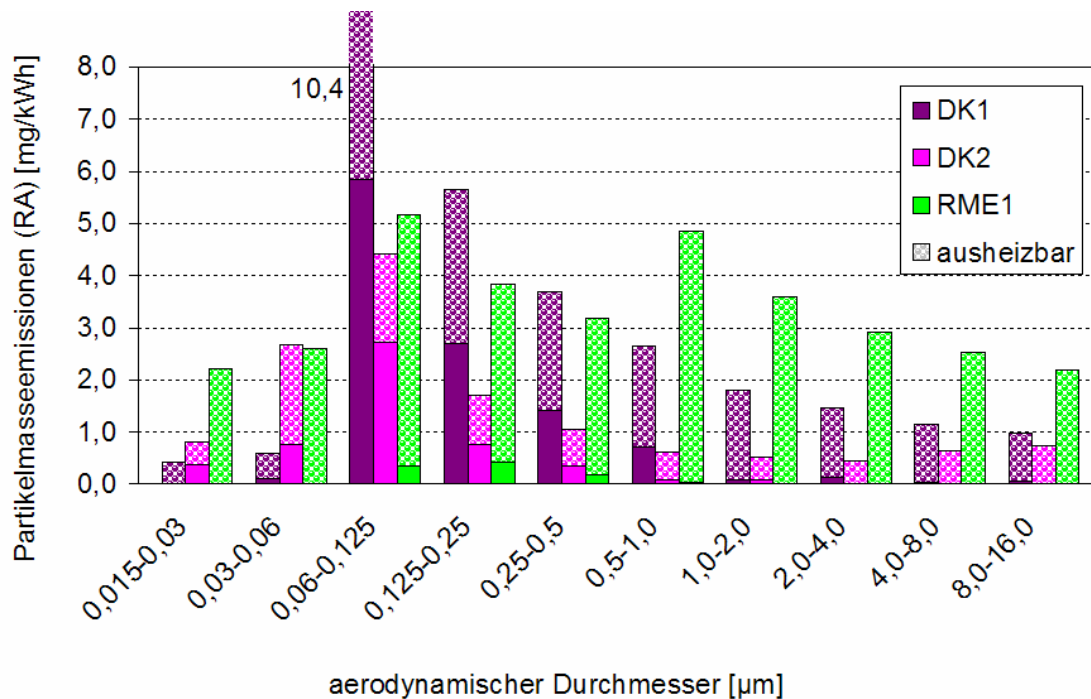


Abbildung 7-4: Partikelmassenemissionen (Rohabgas) im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

Zur Ermittlung des organisch flüchtigen Partikelanteils wurde auf die Bestimmung mittels Lösemittelextraktion verzichtet, und es wurden stattdessen Ausheizversuche durchgeführt, die gemäß Literatur zu vergleichbaren Resultaten führen (Bäcker et al., 2001; Krahel, 2002).

Im Gesamtergebnis fällt auf, dass die Partikelmassenemission für RME1 maßgeblich vom flüchtigen Partikelanteil dominiert wird. Zusätzlich zeigt die Verteilung für den Biodiesel zwei Maxima. Das eine liegt zwischen 60 und 125 nm aerodynamischem Durchmesser und das andere zwischen 500 und 1000 nm. Demgegenüber zeigen die fossilen Dieselmotoren nur ein Maximum zwischen 60 und 125 nm. Eine Aufsummierung aller Ergebnisse bezogen auf die jeweiligen Durchmesserbereiche für jeden einzelnen Kraftstoff ergibt, dass RME1 im unverdünnten Abgas am meisten Partikel emittiert, gefolgt von DK1 und DK2.

Wird beim Vergleich der Kraftstoffe nur der nicht ausheizbare Anteil berücksichtigt, dann emittiert RME1 am wenigsten Partikel. Etwa 3 % der Gesamtmasse sind hierbei nicht ausheizbar. DK1 emittiert insgesamt gesehen am meisten nicht ausheizbare Partikel und DK2 liegt zwischen den beiden anderen Kraftstoffen. Der prozentuale Anteil nicht ausheizbarer Partikelmasse an der Gesamtmasse beträgt für beide fossile Dieselmotorkraftstoffe ca. 38 %.

7.1.5 5-Punkte-Test – Partikelanzahlverteilungen im verdünnten und unverdünnten Abgas

Abbildung 7-5 zeigt den vom SMPS-System gemessenen Partikelanzahlstrom aus dem Rohabgas des OM 904 LA für den 5-Punkte-Test und Abbildung 7-6 das entsprechende Ergebnis für die Partikelanzahlverteilung aus dem verdünnten Abgas.

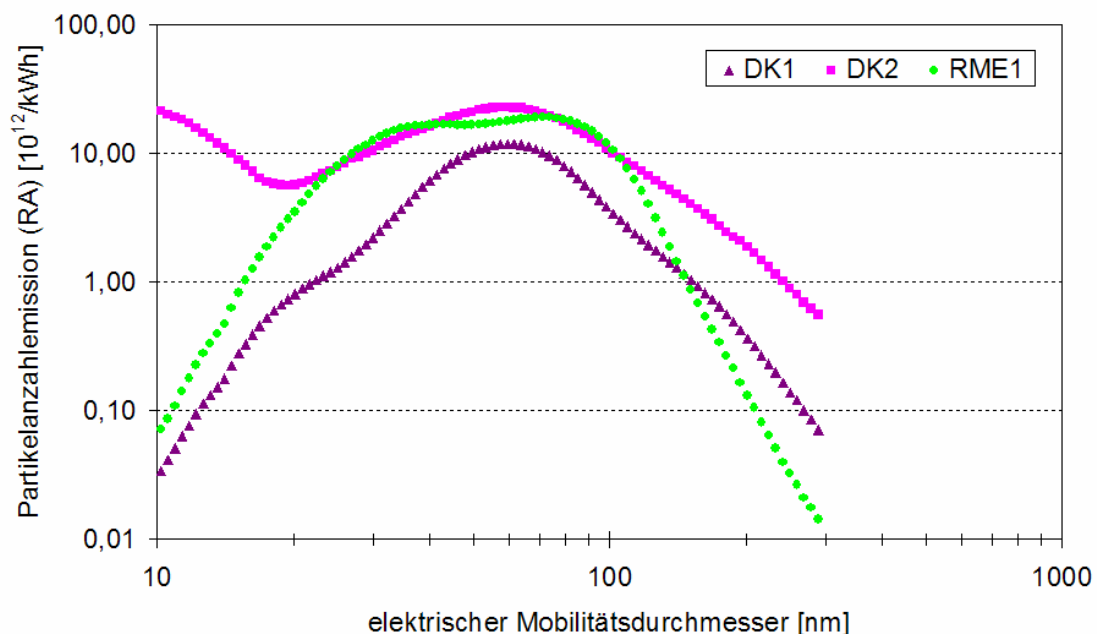


Abbildung 7-5: Partikelanzahlemissionen (Rohabgas) im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

Während DK1 nur ein Emissionsmaximum bei einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser von etwa 60 nm zeigt, haben sowohl DK2 als auch RME1 zwei relative Maxima. Für DK1 ist das einerseits die untere Messgrenze von 10 nm und andererseits wie für DK1 ein Mobilitätsdurchmesser von etwa 60 nm. Die beiden Maxima bei 40 bzw. 80 nm für RME1 sind nicht besonders stark ausgeprägt, da die SMPS-Ergebnisse im gesamten Bereich zwischen 30 und 100 nm in etwa gleiche Partikelanzahlen von ca. $18 \cdot 10^{12}/\text{kWh}$ ergeben. DK1 zeigt fast über den kompletten Messbereich von 10 bis 300 nm Emissionsvorteile gegenüber DK2 und

RME1. Lediglich oberhalb von 150 nm wird das Messergebnis von RME1 unterschritten. Am meisten Partikel werden von DK2 ausgestoßen, wobei im Gegensatz zu den beiden anderen Kraftstoffen unterhalb von 20 nm ein zusätzlicher Anstieg der Partikelanzahlemissionen im unverdünnten Abgas erfolgt.

Der Emissionsschwerpunkt im Bereich um 60 nm deckt sich mit den Ergebnissen der Impaktormessungen aus Abbildung 7-4. Keine Übereinstimmung gibt es dagegen im Hinblick auf die Emissionsreihenfolge der Kraftstoffe. Im Größenbereich zwischen 15 und 250 nm aerodynamischen Durchmessers (Abb. 7-4) dominiert DK1 das Ergebnis wohingegen gemäß Abbildung 7-5 DK1 im Bereich von 10 bis 300 nm elektrischen Mobilitätsdurchmessers die wenigsten Partikel emittiert. Bei der Betrachtung der Ergebnisse darf nicht vergessen werden, dass die verwendeten Messsysteme BERNER-Niederdruckimpaktor und SMPS unterschiedliche Messgrößen in Folge sehr unterschiedlicher Messverfahren generieren, die nicht zwangsläufig miteinander übereinstimmen müssen. Während die Zielgröße beim Impaktor die Masse ist, liefert das SMPS ein Anzahlergebnis. Weshalb es letztlich zur Veränderung in der Emissionsreihenfolge im Vergleich zu den Partikelmassenergebnissen aus dem unverdünnten Abgas kommt bleibt unklar.

Der im Rohabgas gefundene deutliche Unterschied zwischen den Partikelanzahlemissionen von DK1 und DK2 verringert sich bei den Messungen aus dem verdünnten Abgas (Abb. 7-6), führt aber auch hier nicht zu einer grundsätzlichen Veränderung der Reihenfolge in Bezug auf DK1 und DK2.

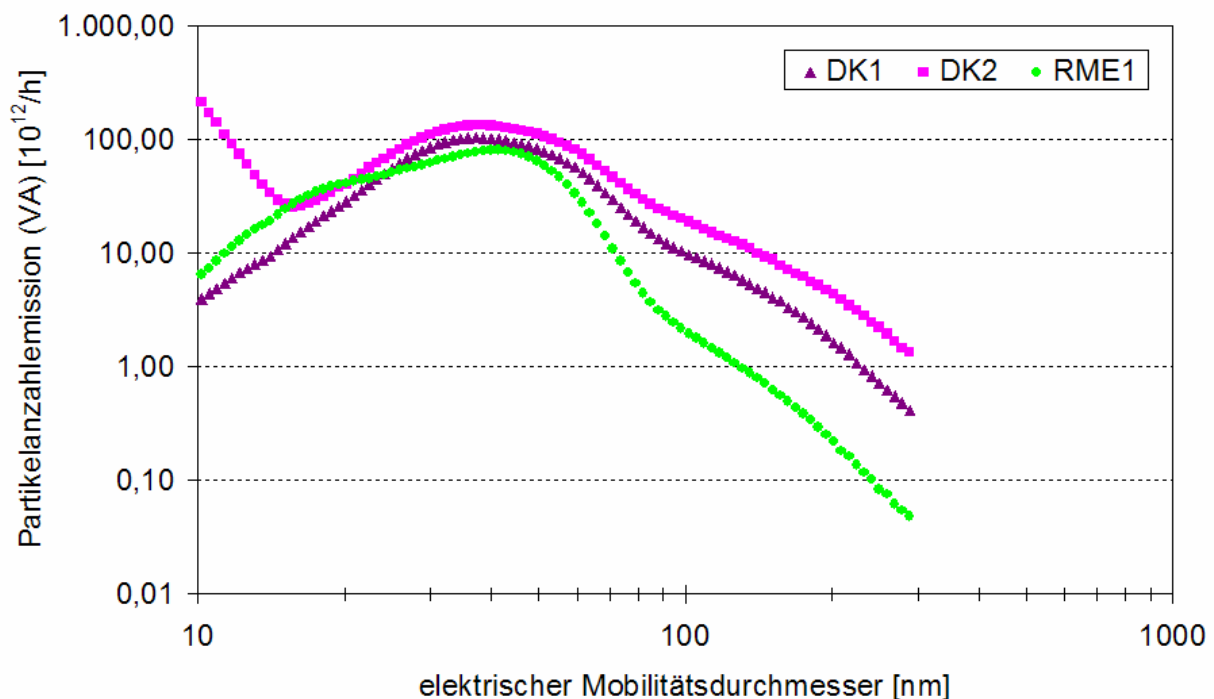


Abbildung 7-6: Partikelanzahlemissionen (verdünntes Abgas) im 5-Punkte-Test für den OM 904 LA

Durch die Verdünnung des Abgases und damit seine Abkühlung auf Temperaturen unter 52 °C kommt es insbesondere unterhalb von 100 nm für alle drei Kraftstoffe zu einer drastischen Zunahme an Partikeln in einer Größenordnung von ein bis zwei Zehnerpotenzen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierfür Kondensate, wie unverbrannter Kraftstoff oder Wasser verantwortlich gemacht werden können (Hall et al., 2000; Pungs et al., 2000). Oberhalb von 100 nm ergeben sich halbwegs gut vergleichbare Anzahlverteilungen mit den Ergebnissen aus dem Rohabgas (Abb. 7-5). RME1 emittiert in diesem Bereich am wenigsten Partikel und DK2 am meisten. Die Emissionsmaxima aller drei Kraftstoffe haben sich in Richtung kleinerer Mobilitätsdurchmesser verschoben und liegen im Falle von DK1 und DK2 in etwa bei 40 nm und für RME1 bei etwa 45 nm. DK2 weist im Gegensatz zu den beiden anderen Kraftstoffen unterhalb von 20 nm wieder einen signifikanten Anstieg auf und bildet dadurch an der Messbereichsgrenze ein zweites Maximum. RME1 emittiert oberhalb von ca. 30 nm durchgängig weniger Partikel als die beiden fossilen Dieselmotorkraftstoffe.

Im Endeffekt führt die Verwendung von DK1 zu Emissionsvorteilen gegenüber DK2 im Hinblick auf die Anzahlergebnisse aus dem Rohabgas und dem verdünnten Abgas. Die Partikel-massenergebnisse aus dem unverdünnten Abgas lassen dagegen einen genau umgekehrten

Schluss zu. Während DK1 die besten SMPS-Resultate für das Rohabgas zeigt, emittiert RME1 im verdünnten Abgas die wenigsten Partikel.

7.1.6 Diskussion der Ergebnisse des 5-Punkte-Tests für den OM 904 LA

Die für den 5-Punkte-Test zur Verfügung stehenden Kraftstoffe unterscheiden sich in wesentlichen Kenngrößen, die in der Literatur für die Wirkung auf das Emissionsverhalten von Dieselmotoren verantwortlich gemacht werden (Alam et al., 2004; DieselNet, 2002a; Garbe, 2002; Rakopoulos et al., 2004). Zur besseren Übersicht wird eine Auswahl dieser Parameter noch einmal in Tabelle 7-1 wiedergegeben.

Tabelle 7-1: Emissionsrelevante Kraftstoffparameter der Versuchskraftstoffe für den OM 904 LA

Parameter	Einheit	Resultat		
		DK1	DK2	RME1
Cetanzahl	[-]	53,0	53,6	55
Schwefelgehalt	[Gew.-%]	0,0290	0,0041	< 0,0010
Dichte	[kg/m³]	822	825	883
Viskosität	[mm²/s]	2,2	2,3	4,5
Sauerstoffgehalt	[Gew.-%]	0*	0*	11*
Flammpunkt	[°C]	59	63	> 170

* Daten wurden typischen Werten aus der Literatur entnommen (Alam et al., 2004; Zannis et al., 2004) und befinden sich nicht in den Analysen im Anhang

Bei den ermittelten CO-Emissionen (Abb. 7-1) macht sich im 5-Punkte-Test kein eindeutiger Kraftstoffeinfluss bemerkbar. Wie schon unter 3.1.1 beschrieben, sind vielmehr Brennraumzonen mit einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis kleiner als eins für die Entstehung von CO verantwortlich. Solche Bereiche werden also maßgeblich durch die Verteilung bzw. Zerstäubung des Kraftstoffes im Zylinder bestimmt. Da Kraftstoffe mit höherer Dichte und höherer Viskosität, wie RME1 tendenziell zu größeren Tropfen während des Einspritzvorganges neigen als die herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffe, hätte dies eine höhere CO-Emission erwarten lassen (Alam et al. 2004; Krahel, 2002). Der gegenläufige Effekt – eine CO-Absenkung – vermutlich aufgrund der höheren Cetanzahl von RME1 gegenüber DK1 und DK2 könnte die Nachteile im Hinblick auf Dichte und Viskosität kompensiert haben (Alam et al., 2004; DieselNet, 2002a).

Die HC-Emissionen (Abb. 7-2) lassen Unterschiede erkennen, die im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Cetanzahlen und Sauerstoffgehalten der Kraftstoffe stehen könnten (Alam et al., 2004; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004). Eine ansteigende Cetanzahl würde laut Literatur gerade im Schwachlastbereich des Motors eine deutliche Verkürzung der Zündverzögerung gegenüber von Kraftstoffen mit niedrigeren Cetanzahlen bewirken, dadurch die Bildung zu magerer Gemische verhindern und unvollständige Verbrennungen unterbinden, die zu höheren HC-Emissionen führen (Kidoguchi et al., 2000). Ein ansteigender Sauerstoffgehalt im Kraftstoff könnte die Absenkung der HC-Emissionen aufgrund einer zusätzlichen Effizienzsteigerung bei der Verbrennung in Folge des in den Verbrennungsprozess eingebrachten Sauerstoffs begünstigen (Zannis et al., 2004). Die Emissionsreihenfolge DK1>DK2>RME1 bestätigt die in der Literatur gefundenen Trends.

Hohe Cetanzahlen lassen gemäß Alleman und McCormick (2003) insbesondere bei mittleren und geringen Lasten niedrige Stickoxidemissionen erwarten. Während sich die Emissionen von DK1 und DK2 nur unwesentlich unterscheiden, fällt das Ergebnis für den Kraftstoff RME1 mit der höchsten Cetanzahl entgegen diesen Erwartungen deutlich höher aus. Kraftstoffe mit hoher Cetanzahl haben nach Gui et al. (2004) prinzipiell eine kurze Zündverzögerung, die bei alternativen Dieselmotorkraftstoffen wie Dimethylether (DME) gleichzeitig mit einer Absenkung des Maximaldrucks im Zylinder und einer abgesenkten Wärmefreisetzungsrate einhergehen. Deshalb kann auch bei Biodiesel von einer kurzen Zündverzögerung ausgegangen werden. Durch die höhere Dichte des Kraftstoffes ist allerdings gleichzeitig ein vorgezogener Einspritzbeginn denkbar, der zu einem vorgezogenen Verbrennungsbeginn führen könnte. Die vorgezogene Verbrennung wiederum würde zu einer Ausweitung der Vorverbrennungsphase und damit zu einer Anhebung der Temperatur im Zylinder führen (Alam et al., 2004; Fernando et al., 2006). Der Temperaturanstieg resultierte schließlich in höheren Stickoxidemissionen, wie schon auf Basis der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen NO_x-Bildungstheorien dargestellt. Zusätzlich finden sich in der Literatur Hinweise darauf, dass der Sauerstoffgehalt eines Kraftstoffes zu Verbrennungsverbesserungen beitragen kann, was ebenso zur Anhebung der Temperaturen im Brennraum führen und damit die Stickoxidbildung begünstigen würde (Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004). Ein weiterer Parameter, der die Verbrennung eines Kraftstoffes begünstigt ist seine chemische Struktur. Je unverzweigter die Kohlenwasserstoffketten sind aus denen er besteht, umso besser können diese verbrennen und ebenfalls die Temperaturen innerhalb des Zylinders steigern (Warnatz et al., 2001). Der durch RME1 verursachte Anstieg der NO_x-Emissionen zwischen 24 bzw. 34 % gegenüber den

anderen Testkraftstoffen, basiert wahrscheinlich auf einer Kombination der vorgenannten Kraftstoffeigenschaften.

Der Schwefelgehalt der Kraftstoffe spielt insbesondere im Hinblick auf die Partikelemissionen eine wichtige Rolle. Zahlreiche Publikationen haben den Zusammenhang zwischen hohem Schwefelgehalt und damit hohem Partikelaustritt belegt (vgl. Kap. 3.2.1.3). Die Kraftstoffe DK1 und DK2 zeigen beim Schwefelgehalt einen besonders großen Unterschied. Im Ergebnis der Partikelmassenemissionen des unverdünnten Abgases (Abb. 7-4) bewirkt DK2 in der Summe betrachtet eine deutliche Reduktion gegenüber DK1. RME1 kann trotz des geringsten Schwefelgehalts der drei Kraftstoffe aufgrund der besonders hohen Anteile ausheizbarer Partikelmasse keine Verbesserung gegenüber DK2 erbringen. Davon ausgehend, dass es sich bei der ausheizbaren Partikelmasse überwiegend um un- bzw. teilverbrannte Kohlenwasserstoffe handelt, ergibt sich auf den ersten Blick ein Widerspruch zum Ergebnis der HC-Emissionen (Abb. 7-2). Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei der Analyse der Kohlenwasserstoffe lediglich die in der Gasphase vorliegenden HC bestimmt werden. Dazu wird die Probenahmeleitung zum Kohlenwasserstoffanalysator permanent auf 190 °C beheizt. Im Gegensatz dazu begünstigt die Probenahme zur Bestimmung der Partikelmassen aus dem Rohabgas die Kondensation besonders schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe, die vor allem bei Biodiesel wegen der tendenziell hohen Siedelinie zu erwarten sind (vgl. Siedelinie von RME2 in Abb. 5-8). Trotz der Konditionierung des Impaktors im Vorfeld der Probenahme auf 100 °C für die Versuche mit dem OM 904 LA ist der Temperaturunterschied zum Abgas relativ gesehen groß. Dadurch könnten schwerflüchtige Verbindungen gerade für RME1 zu einem erheblichen Teil als ausheizbare Partikelmasse zum Ergebnis beitragen. Der Sauerstoffgehalt des Biodiesels könnte darüber hinaus eine deutliche Absenkung der Rußbildung (vgl. Kap. 3.2.1.3) bewirken, was sich in dem besonders niedrigen Anteil nicht ausheizbarer Partikelmasse zu zeigen scheint. Laut Literatur soll der im Kraftstoff vorhandene Sauerstoff nicht nur die Russoxidation begünstigen, sondern die Rußbildung von vornherein verhindern (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004).

Die SMPS-Ergebnisse weichen gegenüber den Partikelmassenergebnissen aus dem unverdünnten Abgas zumindest im Hinblick auf die gefundene Emissionsreihenfolge $DK1 > DK2 > RME1$ deutlich ab und sind nicht ohne weiteres den Kraftstoffeigenschaften zuordnenbar. Der Parameter Schwefelgehalt macht sich bspw. nicht in der Art und Weise, wie es in der Literatur beschrieben ist bemerkbar (vgl. Kap. 3.2.1.3). So sind für DK1 bei den Partikelanzahlverteilungen sowohl aus dem verdünnten als auch unverdünnten Abgas durchgängig

niedrigere Anzahlemissionen gezeigt (Abb. 7-5 und 7-6) als für DK2. Übereinstimmung mit den Partikelmassenergebnissen aus dem Rohabgas (Abb. 7-4) besteht damit lediglich im Bereich zwischen 15 und 60 nm aerodynamischen Durchmessers bzw. elektrischen Mobilitätsdurchmessers. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass Kraftstoffe mit unterschiedlichem Schwefelgehalt für die gleiche Größenklasse zum Teil deutlich unterschiedliche effektive Dichten aufweisen können. Park et al. (2003) haben gefunden, dass bspw. bei einer Größenklasse von 83 nm elektrischem Mobilitätsdurchmesser ein schwefelhaltiger Kraftstoff (360 ppm) eine effektive Dichte von $1,10 \text{ g/cm}^3$ hat und ein schwefelfreier Fischer-Tropsch-Kraftstoff nur $0,90 \text{ g/cm}^3$. Das hätte zur Folge, dass bei gleicher gemessener Anzahlemission der schwefelhaltige Kraftstoff bei der resultierenden Partikelmasse ein höheres Ergebnis zeigen würde. Die Autoren begründen diese Ergebnisse mit der bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen gebildeten Schwefelsäure, die adsorbiert an die Rußpartikel für eine Dichteerhöhung des Partikels sorgen soll. Übertragen auf das vorliegende Ergebnis müssten die Dichteunterschiede allerdings schon besonders hoch ausfallen, um eine schlüssige Erklärung der abgesenkten Anzahlemission von DK1 gegenüber DK2 zu begründen. Außerdem erscheint es nicht logisch, dass die Unterschiede in den Anzahlemissionen aus dem Rohabgas größer ausfallen als für das verdünnte Abgas. Letztlich stimmen nur die Emissionsmaxima mit dem Ergebnis der Partikelmassenmessungen aus dem unverdünnten Abgas überein.

Rothe (2006) fand im Zusammenhang mit seinen SMPS-Messungen aus dem Rohabgas an einem MAN-Motor (D0836, EURO IV) im 13-Phasen-Test einen Emissionspeak bei ca. 15 nm für zwei Dieselmotorkraftstoffe mit unterschiedlichem Schwefelgehalt (10 ppm und 50 ppm) in Kombination mit zwei unterschiedlichen Motorölen. Hierbei konnte er zeigen, dass insbesondere das Motoröl einen prägenden Einfluss auf die Partikelanzahl im Bereich unterhalb von etwa 40 nm hat, solange kein Oxidationskatalysator im Abgasstrang vorhanden ist. Beim Einsatz des ascheärmeren Öls wurden wesentlich mehr Partikel detektiert als mit dem herkömmlichen Basisöl. Darüber hinaus zeigte es sich, dass die durch den Schwefelgehalt des Kraftstoffes hervorgerufenen Emissionsunterschiede demgegenüber deutlich zurückblieben. Als Fazit konnte festgehalten werden, dass weder der Aschegehalt des Motoröls noch der Schwefelgehalt des Kraftstoffes auf Partikel mit einem elektrischen Mobilitätsdurchmesser größer als etwa 40 nm wesentliche Unterschiede im SMPS-Ergebnis verursachen. Demgegenüber scheint die Partikelanzahl unterhalb von etwa 40 nm von diesen Parametern besonders abhängig zu sein. Eine schlüssige Erklärung für die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnisse kann zwar aus denen von Rothe (2006) publizierten nicht abgeleitet werden.

den, zumal die zugrunde liegenden Testverfahren nicht miteinander vergleichbar sind, aber es herrscht Konsens in der Beobachtung, dass die Partikelanzahlemission des schwefelärmeren Dieselmotors im Bereich unterhalb von 40 nm durchaus über der des schwefelhaltigeren liegen kann.

7.1.7 13-Stufen-Test – Kohlenmonoxid

Im Folgenden werden die Ergebnisse des OM 904 LA für die limitierten Abgaskomponenten im 13-Stufen-Test vorgestellt. Den Anfang mit Abbildung 7-7 machen die spezifischen CO-Emissionen.

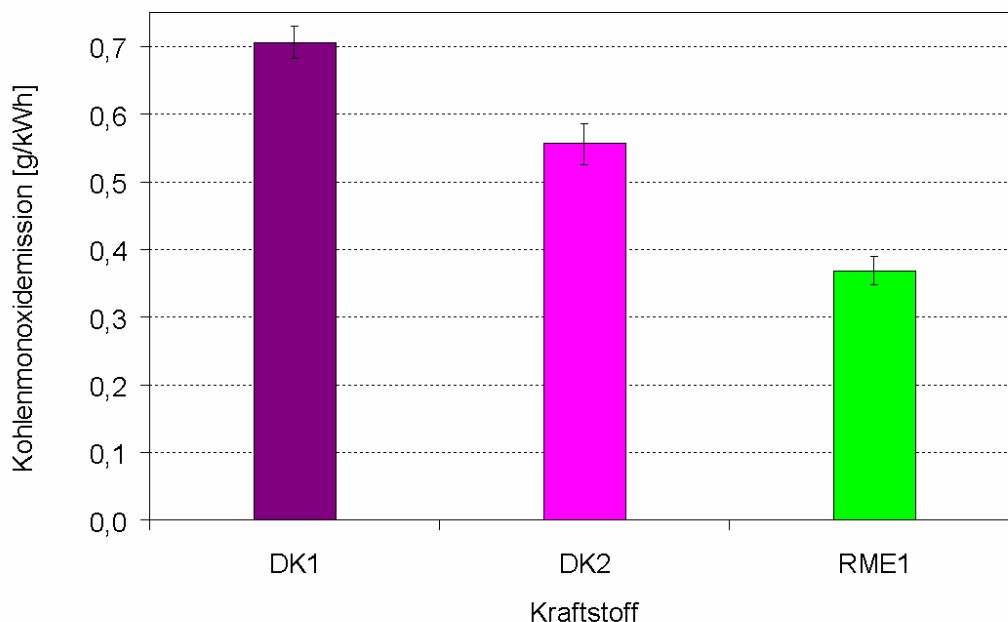


Abbildung 7-7: Kohlenmonoxidemissionen im 13-Stufen-Test für den OM 904 LA

Die Kohlenmonoxidemissionen von DK1 fallen deutlich höher aus als für DK2 und RME1. Biodiesel führt im Vergleich mit den herkömmlichen Dieselmotoren zu einer starken Reduktion von Kohlenmonoxid. Dabei sinken die Emissionen um 34 % gegenüber DK2 bzw. um 48 % gegenüber DK1. DK2 emittiert im Vergleich zu DK1 etwa 20 % weniger CO. Der EURO II-Grenzwert mit 4,0 g/kWh wird mit allen drei Kraftstoffen sicher eingehalten.

In Abbildung 7-8 sind die CO-Emissionen des Motors für Betriebspunkt 6 dargestellt, um die Wirkung des Oxidationskatalysators zu zeigen. Auf die Darstellung von Betriebspunkt 1,7,13 wurde an dieser Stelle verzichtet, da der Katalysator in diesem Punkt keinen signifikanten Einfluss auf die Kohlenmonoxidemission ausübt. Im Anhang ist jedoch die entsprechende

Abbildung vorhanden (Abb. 10-1). Mit Hilfe des Katalysators ist es möglich, den Ausstoß an CO um teilweise mehr als die Hälfte zu reduzieren. Für RME1 beträgt die Minderung 53 %, für DK1 sogar 70 % und für DK2 46 %. Die hier gezeigte Reduktion betrifft allerdings nur Betriebspunkt 6. Inwieweit die oxidierende Wirkung des Katalysators in anderen Betriebspunkten des 13-Stufen-Tests zur Geltung kommt, konnte aufgrund begrenzter Kraftstoffmengen im Rahmen dieser Arbeit leider nicht weiter untersucht werden. Auffällig sind die Standardabweichungen der Messwerte für DK1. Diese kommen durch ein verhältnismäßig instabiles Betriebsverhalten des Motors für BP6 mit DK1 zustande.

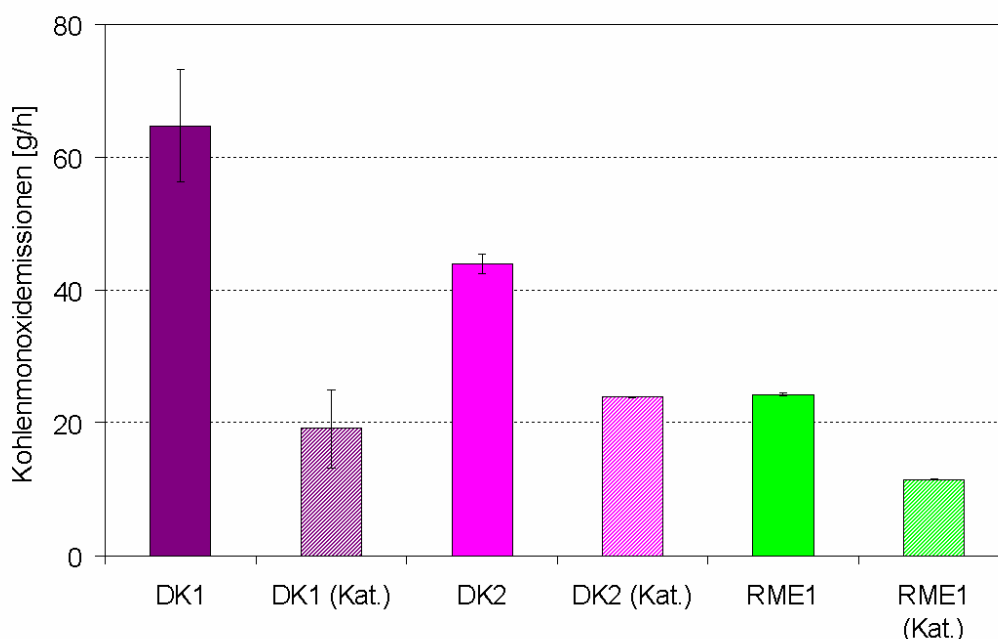


Abbildung 7-8: Kohlenmonoxidemissionen im BP 6 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

7.1.8 13-Stufen-Test – Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffemissionen des OM 904 LA im 13-Stufen-Test sind in den Abbildungen 7-9 bis 7-11 wiedergegeben, wobei die Abbildungen 7-10 und 7-11 Ergebnisse der Betriebspunkte 1,7,13 und 6 mit und ohne Oxidationskatalysator zeigen.

RME1 emittiert deutlich weniger als die Hälfte an Gesamtkohlenwasserstoffen als die Dieselmotorkraftstoffe (Abb. 7-9). DK1 wiederum unterschreitet den Wert für DK2 geringfügig und sorgt damit im Vergleich zum 5-Punkte-Test für eine Reihenfolgenumkehr beim Gesamtergebnis. Der für den OM 904 LA gültige EURO II-Grenzwert von 1,1 g/kWh wird von allen drei Kraftstoffen deutlich unterschritten.

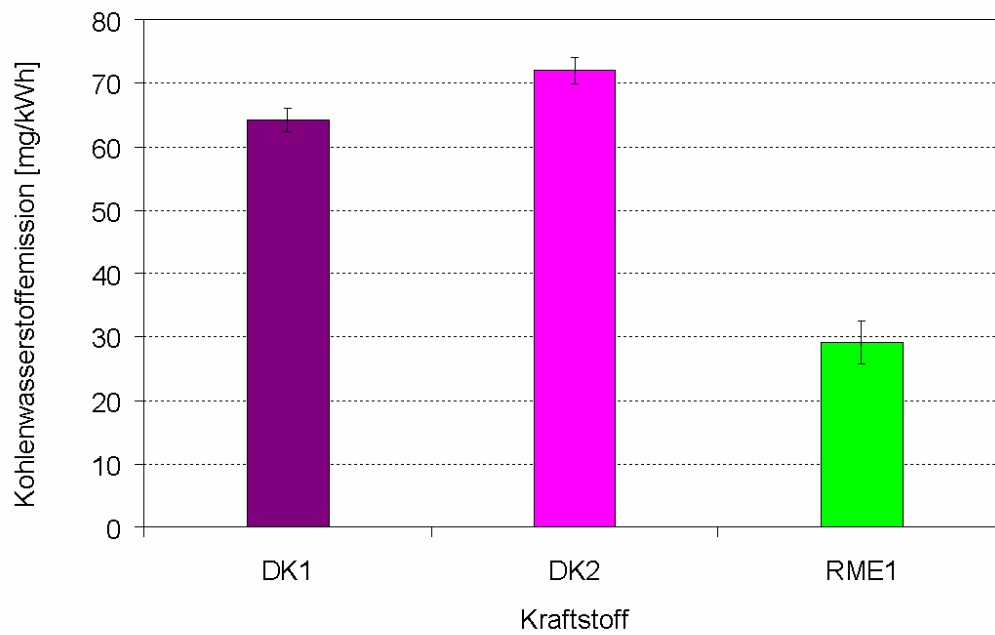


Abbildung 7-9: Kohlenwasserstoffemissionen im 13-Stufen-Test für den OM 904 LA

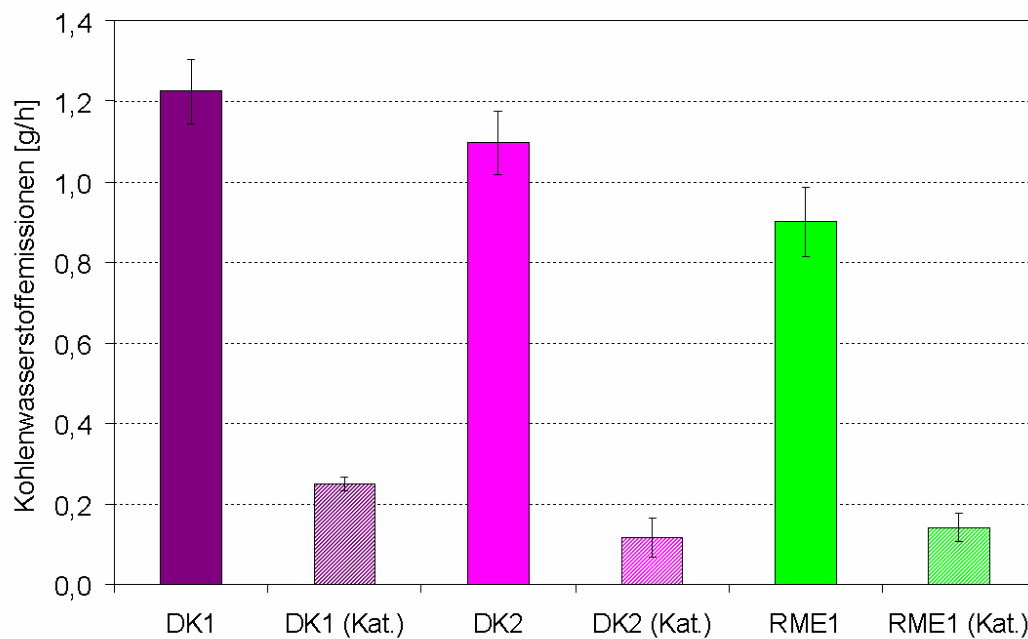


Abbildung 7-10: Kohlenwasserstoffemissionen im BP 6 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

Abbildung 7-10 unterstreicht besonders deutlich das Emissionsminderungspotenzial beim Einsatz eines Oxidationskatalysators. Trotz der niedrigen Ausgangsemissionen kann der Kohlenwasserstoffausstoß noch einmal spürbar gesenkt werden. Für alle Kraftstoffe liegt eine etwa 80 %ige Reduktion vor. Im Falle von DK2 beträgt der genaue Wert sogar 89 %.

Im Gegensatz zu den CO-Emissionen ist bei den HC-Werten auch schon in den Leerlaufpunkten (1,7,13) die Wirkung des Oxidationskatalysators erkennbar. Aus diesem Grunde ist das Ergebnis an dieser Stelle zusätzlich wiedergegeben (Abb. 7-11).

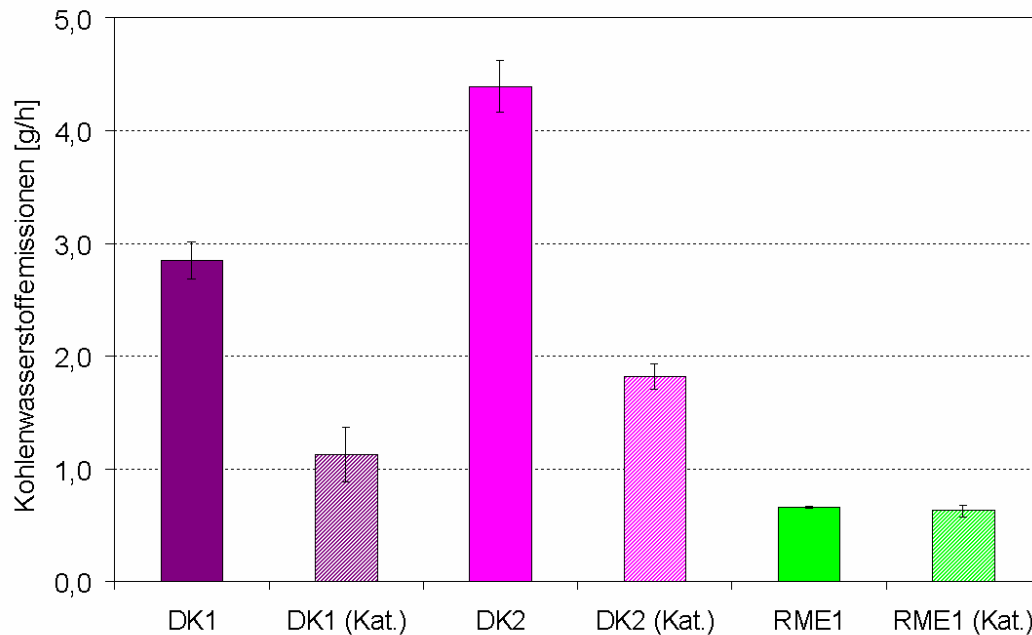


Abbildung 7-11: Kohlenwasserstoffemissionen im BP 1,7,13 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

Lediglich bei RME1 ist keine Veränderung des Resultates beobachtbar. Die Absenkungen für DK1 und DK2 betragen dagegen 61 % bzw. 59 %. Dass die Wirkung des Katalysators bei den durch RME1 emittierten HC nicht einsetzt, kann mit der chemischen Struktur der Kohlenwasserstoffe und den gleichzeitig besonders niedrigen Abgastemperaturen für BP 1,7,13 zusammenhängen. Aufgrund der prinzipiell deutlich unterschiedlichen Siedecharakteristik zwischen Biodiesel und fossilem Dieselkraftstoff (vgl. Abb. 5-4) ist besonders für den Leerlaufbetriebspunkt davon auszugehen, dass die HC-Emissionen zu einem großen Teil aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen bestehen (Garbe, 2002; Krahel, 2002; Schriever, 2005). Unter Berücksichtigung, dass Diesel einen Flammpunkt in einer Größenordnung von 60 bis 80 °C besitzt (vgl. Tab. 10-1 bis 10-2 und 10-4 bis 10-5) und Biodiesel im Bereich um die 170 °C (vgl. Tab. 10-3 und 10-8), wird verständlich, dass der Oxidationskatalysator bei niedrigen Abgastemperaturen mit hochsiedenden und schwer entflammenden Kohlenwasserstoffen kaum katalytische Wirkung entfalten kann. Stattdessen dürften sich derartige Verbindungen

durch Kondensation auf der Oberfläche niederschlagen und die aktiven Zentren des Katalysators blockieren. Die Belegung der aktiven Zentren ist reversibel und wird durch höhere Abgas-temperaturen rückgängig gemacht (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

7.1.9 13-Stufen-Test – Stickoxide

Die NO_x -Emissionen im 13-Stufen-Test sind in Abbildung 7-12 dargestellt. RME1 sorgt für den höchsten Stickoxidausstoß der drei untersuchten Kraftstoffe. Die Mehremission gegenüber DK1 beträgt 18 % und gegenüber DK2 8 %. Dennoch wird mit allen Kraftstoffen der EURO II-Grenzwert von 7,0 g/kWh eingehalten.

Der Einfluss des Oxidationskatalysators auf die NO_x -Emissionen für die Betriebspunkte Leerlauf und maximales Drehmoment ist zu vernachlässigen. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Einzeldarstellung verzichtet und stattdessen auf den Anhang (Abb. 10-2 und 10-3) verwiesen.

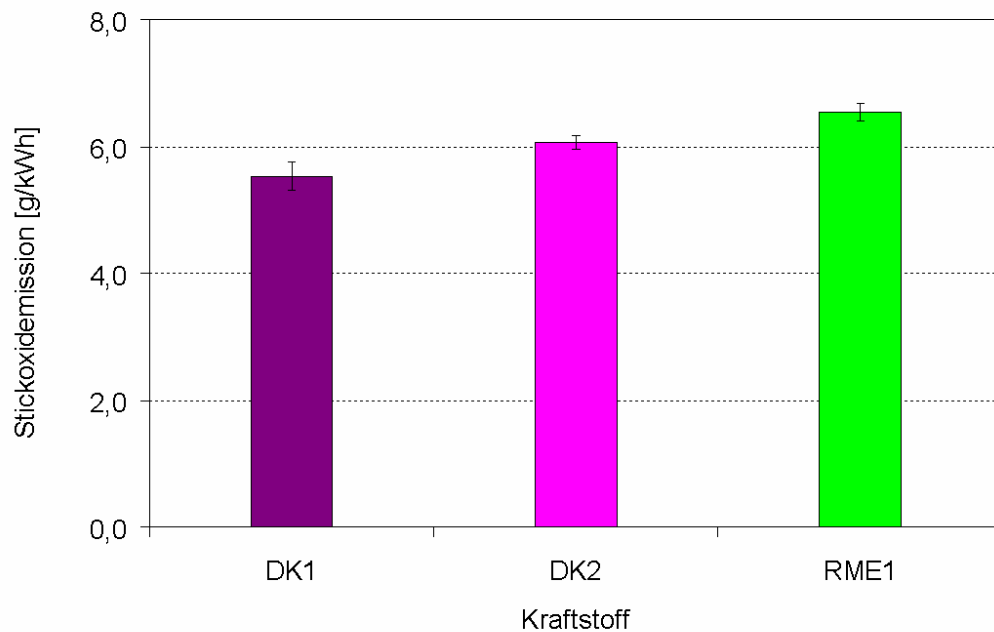


Abbildung 7-12: Stickoxidemissionen im 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

7.1.10 13-Stufen-Test – Partikelmasse

Wie schon unter 5.2 angesprochen, konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Partikelmasseuntersuchungen mit den Kraftstoffen DK1, DK2 und RME1 durchgeführt werden. Die in Abbildung 7-13 wiedergegebenen Partikelmasseergebnisse wurden mit DK2 und einem zu RME1 unterschiedlichen Biodiesel (RME) im Zusammenhang eines anderen Forschungsvorhabens durchgeführt (Munack et al., 2003a). Dennoch soll mit Abbildung 7-13 wenigstens die tendenzielle Partikelemission des OM 904 LA im 13-Stufen-Test dargestellt werden.

Die Verwendung von Biodiesel führt zu einer Absenkung der Emissionen um 39 % gegenüber DK2. Auch für diesen Abgasparameter wird mit beiden Kraftstoffen der EURO II-Grenzwert (0,15 g/kWh) deutlich unterschritten.

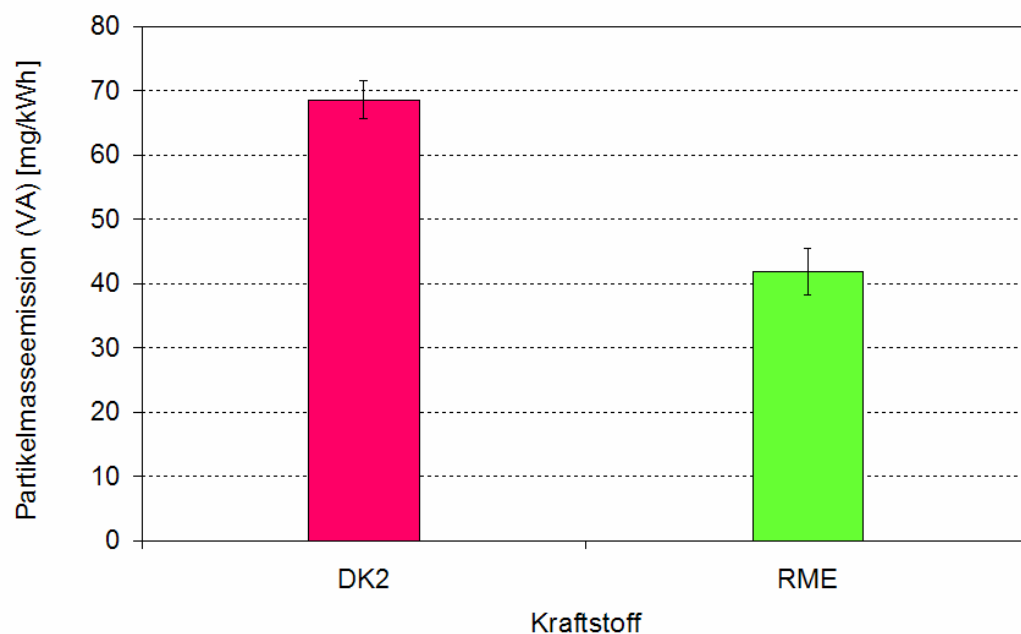


Abbildung 7-13: Partikelmasseemissionen (verdünntes Abgas) im 13-Stufen-Test für den OM 904 LA (Das dargestellte Ergebnis basiert auf Daten aus Munack et al., 2003a)

7.1.11 13-Stufen-Test – Partikelmassenverteilungen im unverdünnten Abgas

Abbildung 7-14 gibt einen detaillierteren Einblick in die im Rohabgas vorhandene Partikelmassenverteilung des OM 904 LA für den 13-Stufen-Test wieder.

DK1 emittiert über alle Impaktorgößenklassen die meisten Partikel im Vergleich zu DK2 und RME1. Dabei kann im Gegensatz zu den beiden anderen Kraftstoffen kein eindeutiges Emissionsmaximum für DK1 festgestellt werden. Der Schwerpunkt liegt im Bereich zwischen 60 und 500 nm. DK2 und RME1 bilden jeweils ein Maximum zwischen 60 und 125 nm. RME1 emittiert die geringsten Partikelmassen im Rohabgas. Wird nur der nicht ausheizbare Partikelanteil berücksichtigt, bleibt es bei der Emissionsreihenfolge $DK1 > DK2 > RME1$, wobei dann auch DK1 ein eindeutiges Emissionsmaximum im Bereich zwischen 60 und 125 nm aufweist. Die prozentualen Anteile der ausheizbaren Partikelmassen im Rohabgas belaufen sich für DK1 auf 64 %, für DK2 auf 57 % und für RME1 auf 76 %. Für alle Kraftstoffe gilt damit, dass ein Großteil der emittierten Partikel aus flüchtigen Verbindungen bestehen.

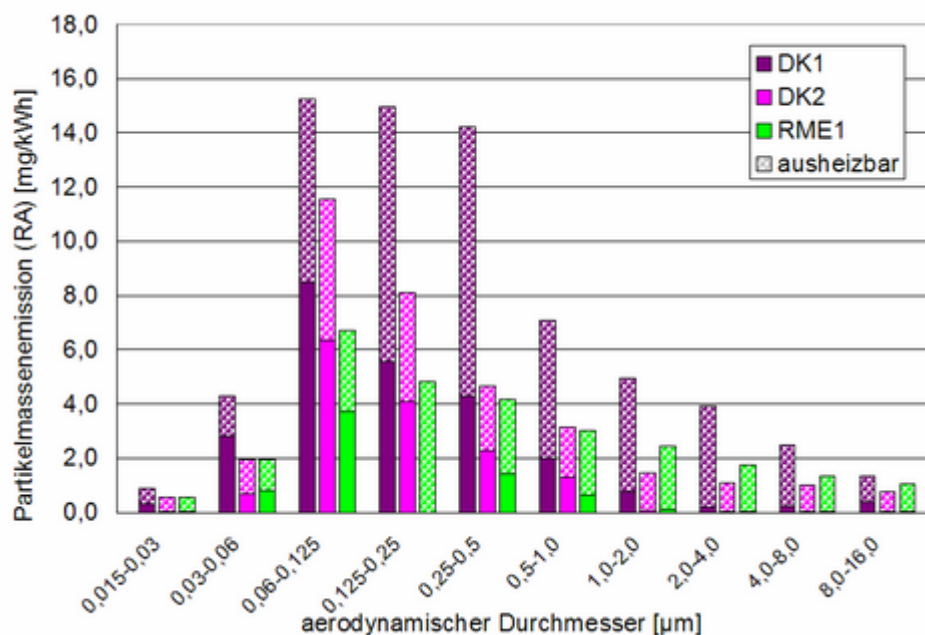


Abbildung 7-14: Partikelmassenemissionen (Rohabgas) im 13-Stufen-Test für den OM 904 LA

7.1.12 13-Stufen-Test – Partikelanzahlverteilungen

Im Gegensatz zum 5-Punkte-Test wurden für den 13-Stufen-Test nur die Partikelanzahlverteilungen aus dem verdünnten Abgas bestimmt. Abbildung 7-15 gibt das Ergebnis der spezifischen Partikelanzahlemissionen wieder.

RME1 emittiert im Bereich zwischen 10 und 30 nm am meisten Partikel, aber unterschreitet darüber hinaus die Werte für DK1 und DK2. Ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem 5-Punkte-Test (Abb. 7-5 und 7-6) ist für DK2 unterhalb von 20 nm keine Anhebung der Anzahlemissionen zu erkennen. Vielmehr übertrifft hier DK1 das Ergebnis von DK2 und setzt diese Entwicklung oberhalb von 60 nm fort. Die Emissionsreihenfolge deckt sich dadurch weitestgehend mit den Resultaten der Partikelmassenergebnisse aus dem Rohabgas (Abb. 7-14). Eine eindeutige Übereinstimmung besteht aber auch hier nicht. Generell bewegen sich die Werte für alle drei Kraftstoffe innerhalb eines vergleichbaren, engen Bereichs.

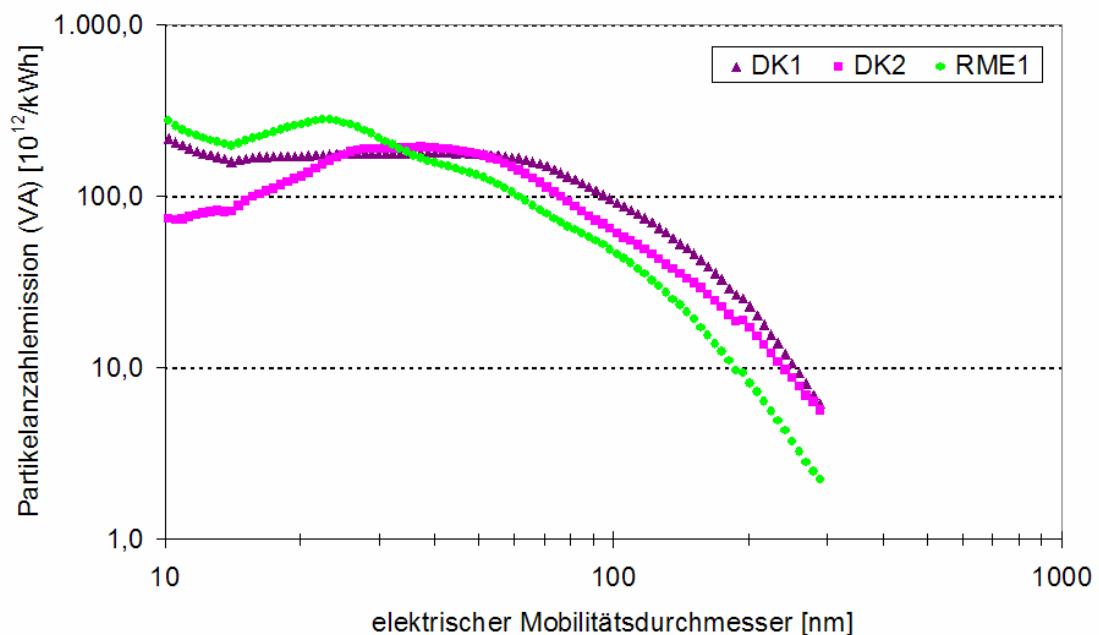


Abbildung 7-15: Partikelanzahlemissionen (verdünntes Abgas) im 13-Stufen-Test für den OM 904 LA

Interessante Ergebnisse zeigen die Abbildungen 7-16 und 7-17, die die Partikelanzahl-emissionen für die Betriebspunkte 1,7,13 und 6 mit und ohne Oxidationskatalysator wiedergeben. In beiden Darstellungen überrascht von vorneherein, dass es bei der Verwendung des Katalysators sowohl im Leerlauf als auch bei maximalem Drehmoment zu Anhebungen der Partikelanzahlemissionen kommt. Diese Mehremission betrifft im Betriebspunkt 1,7,13 den Bereich unterhalb von 40 nm für DK1, DK2 und RME1. Im Betriebspunkt 6 hingegen emittiert der Motor mit Abgasnachbehandlungssystem für DK1 fast durchgängig mehr Partikel über den gesamten Messbereich. Für DK2 trifft dies auf elektrische Mobilitätsdurchmesser kleiner 50 nm und für RME1 kleiner 20 nm zu. Biodiesel schneidet in beiden Betriebspunkten am besten ab, wobei er allerdings unterhalb von 20 nm die Werte für DK1 und DK2 übersteigt.

Durch den Einsatz des Katalysators kommt es im Leerlauf zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums in Richtung kleinerer Partikelgrößen. Alle drei Kraftstoffe haben im Betrieb ohne Abgasnachbehandlungssystem ein Maximum im Bereich um 50 nm. Für die fossilen Dieselmotoren verschiebt sich der Bereich in Richtung 40 nm, sobald der Oxidationskatalysator verwendet wird. Für RME1 kommt dann ein Maximum bei ca. 30 nm zustande. Während sich die prinzipiellen Kurvenverläufe für den Motorbetrieb mit und ohne Katalysator im Leerlauf einander sehr ähneln, bilden sich für DK1 (Kat.) und DK2 (Kat.) bei maximalem Drehmoment deutlich erkennbare Maxima bei 45 und 25 nm aus, die in den Verläufen ohne Katalysator nicht zu erkennen gewesen sind. Im Betrieb ohne Abgasnachbehandlungssystem bestanden für alle Kraftstoffe zwei Maxima, zum einen bei 10 nm, also an der Messbereichsgrenze, und zum anderen bei etwa 75 nm. RME1 (Kat.) hat diese beiden Maxima nach wie vor, zeigt im Unterschied zu RME1 aber unterhalb von etwa 25 nm einen steilen Anstieg des Partikelanstieges.

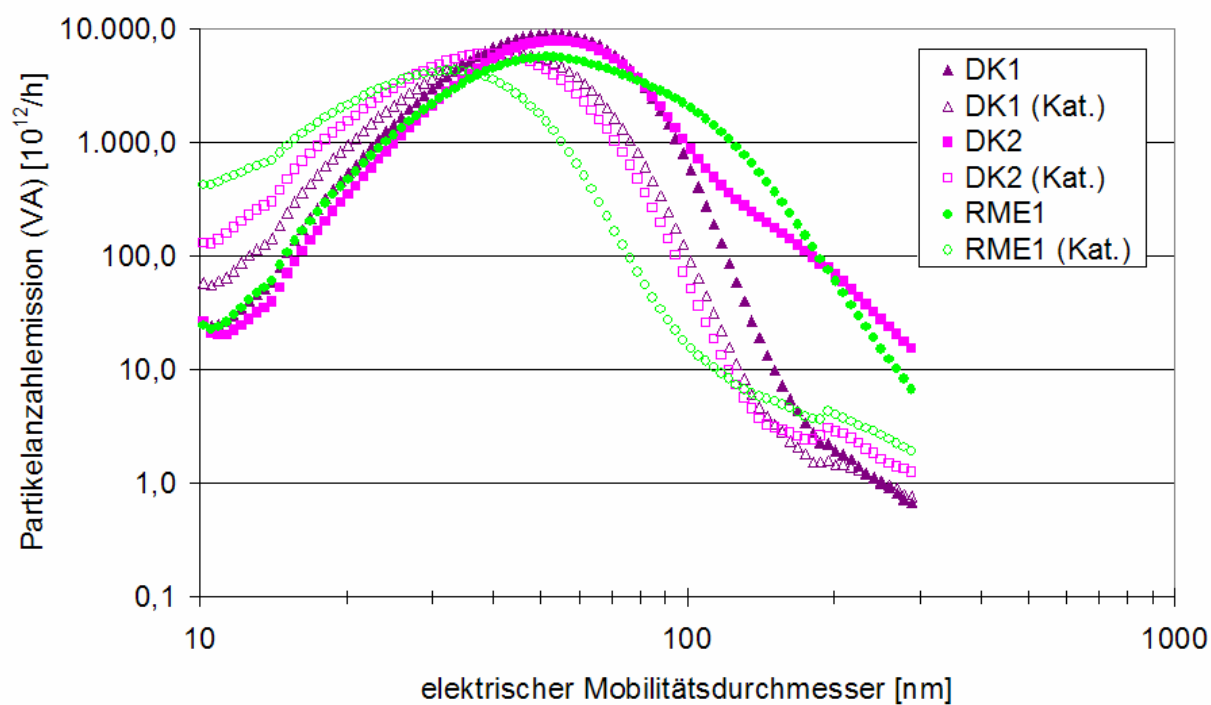


Abbildung 7-16: Partikelanzahlemissionen im Betriebspunkt 1,7,13 (verdünntes Abgas) des 13-Stufen-Tests mit und ohne Oxidationskatalysator für den OM 904 LA

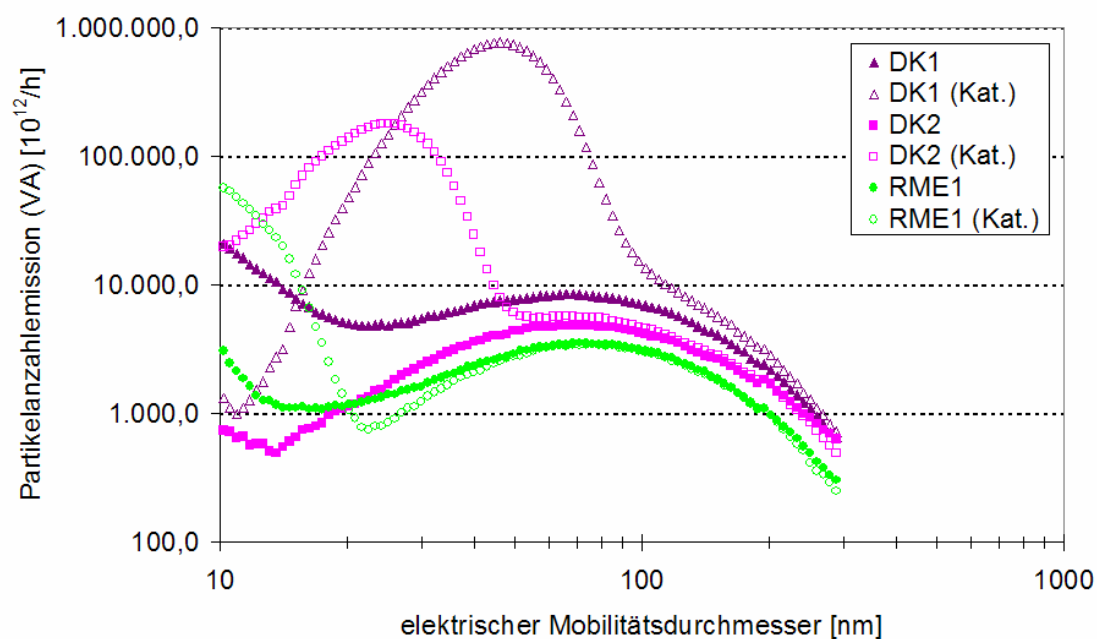


Abbildung 7-17: Partikelanzahlemissionen im Betriebspunkt 6 (verdünntes Abgas) des 13-Stufen-Tests mit und ohne Oxidationskatalysator für den OM 904 LA

7.1.13 Diskussion der Ergebnisse des 13-Stufen-Tests und Vergleich mit den Ergebnissen des 5-Punkte-Tests für den OM 904 LA

Die CO-Emissionen im 13-Stufen-Test folgen den in Tabelle 7-1 wiedergegebenen Werten für die Cetanzahl und bestätigen dadurch den in der Literatur gefundenen Trend, dass mit steigender Cetanzahl die CO-Emissionen absinken können (Alam et al., 2004; DieselNet, 2002a). Rothe (2006) fand bei seinen Untersuchungen mit fünf verschiedenen Kraftstoffen an einem EURO IV-Nutzfahrzeugmotor im 13-Phasen-Test keine eindeutige Korrelation zwischen hohem Cetanindex und niedrigen CO-Emissionen. Allerdings emittierte das von ihm eingesetzte NExBTL mit besonders hohem Cetanindex am wenigsten Kohlenmonoxide. Die übrigen Kraftstoffe führten trotz höherer Cetanindices gegenüber dem Basiskraftstoff unter den gegebenen Testbedingungen zu höheren CO-Emissionen. In der vorliegenden Arbeit emittierte DK1 am meisten CO, gefolgt von DK2 und RME1. Diese klare Aufreihung konnte für die Ergebnisse des 5-Punkte-Tests nicht erstellt werden. Des Weiteren fällt auf, dass sowohl DK1 als auch DK2 insgesamt mehr Kohlenmonoxid emittieren als im 5-Punkte-Test, wohingegen RME1 eine Absenkung ausweist. Die tendenziell größere Wichtung hochlastiger Betriebspunkte beim 13-Stufen-Test könnte für diese Entwicklung verantwortlich sein. Ein Blick auf die Einzeldarstellung von Betriebspunkt 6 (Abb. 7-8) sowie 1,7,13 (Abb. 10-1) verdeutlicht, dass der OM 904 LA im maximalen Drehmoment deutlich mehr Kohlenmonoxidemissionen erzeugt als im Leerlauf. Die Wirkung des Oxidationskatalysators fällt für DK1 besonders hoch aus, bewirkt aber letztlich für alle drei Kraftstoffe eine deutliche Absenkung der Emissionen.

Während DK1 und DK2 fast unveränderte Kohlenwasserstoffemissionen für beide Testverfahren zeigen, kommt die stärkere Gewichtung der hochlastigen Betriebspunkte erneut RME1 zugute. Hierfür könnte neben der höheren Cetanzahl auch der Sauerstoffgehalt mit verantwortlich sein (Kidoguchi et al., 2000; Rakopoulos et al., 2004). Insgesamt gesehen kommt es weder für die CO- noch für die HC-Emissionen zu gravierenden Unterschieden beider Testverfahren. Interessant sind allerdings die Einzelergebnisse für die Betriebspunkte Leerlauf und maximales Drehmoment im 13-Stufen-Test, die schon unter 7.1.8 diskutiert wurden. Auch die Kohlenwasserstoffemissionen können durch den Einbau eines Oxidationskatalysators in den Abgasstrang relativ einfach und gleichzeitig besonders wirkungsvoll reduziert werden. Rothe (2006) fand unter den oben bereits beschriebenen Testbedingungen keine einheitliche Tendenz für die HC-Emissionen in Abhängigkeit der Cetanindices. Die Verwendung von NExBTL führte zu den niedrigsten Kohlenwasserstoffemissionen. Eine Diskussion im Hinblick auf verschiedene Sauerstoffgehalte ist nicht möglich, da alle Kraftstoffe reine Kohlenwasserstoffe sind.

Bei den Stickoxidemissionen kommt es zu besonders starken Abweichungen der Gesamtergebnisse beider Testverfahren. Während die Emissionsreihenfolge beibehalten bleibt, sinken die durchschnittlichen NO_x -Werte im 13-Stufen-Test auf ein Niveau von etwa 60 % der Ergebnisse des 5-Punkte-Tests. Die Gewichtung des höchsten Lastpunktes A im 5-Punkte-Test, der in etwa dem Volllastpunkt 8 im 13-Stufen-Test entspricht, mit 31 % am Gesamtergebnis, ist im Wesentlichen für diese Verschiebung verantwortlich. Der relative Abstand zwischen RME1 und den fossilen Dieselmotoren hat sich dadurch ebenfalls verringert. Es wird deutlich, dass ein Motortest mit tendenziell stärkerer Gewichtung auf den höherlastigen Kennfeldbereichen nicht zwangsläufig zu höheren NO_x -Emissionen führt. Jeder einzelne Motor reagiert anders auf die vom Testverfahren vorgegebenen Bedingungen. Unter anderem aus diesem Grund hat der Gesetzgeber für den 13-Phasen-Test drei Sonderpunkte eingeführt, um wie schon unter 5.1 erwähnt, zu verhindern, dass die Motorenhersteller die Motoren gezielt auf bspw. die dreizehn Betriebspunkte des 13-Stufen-Tests optimieren. Diese drei Punkte dienen bei der Zertifizierung zur Kontrolle darüber, ob die Motoren im restlichen Kennfeld von den durchschnittlichen Schadstoffemissionen abweichen und sind darüber hinaus frei wählbar. Rothe (2006) konnte beim Einsatz alternativer Dieselmotoren an einem EURO IV-Motor im 13-Phasen-Test niedrigere Stickoxidemissionen feststellen, als für den verwendeten Basis-Kraftstoff. Gemäß seiner Interpretation habe in diesem Fall der höhere Cetanindex der Kraftstoffe durch den jeweils verringerten Zündverzöger eine effektivere Verbrennung ermöglicht. Zusätzlich hätten die höheren Wasserstoffgehalte der alternativen Kraftstoffe möglicherweise die Bildung von Wasserdampf begünstigt und dadurch zu einer Temperaturabsenkung im Verbrennungsraum beigetragen, wodurch die Verbrennungstemperatur abgesenkt werden können und damit gleichzeitig die Stickoxidbildung gemindert worden sei. Eine vergleichbare Korrelation auf Basis der vorhandenen Cetanzahlen konnte bei den hier verwendeten Kraftstoffen DK1, DK2 sowie RME1 und unter den gegebenen Testbedingungen nicht abgeleitet werden. Im Gegenteil zeigte RME1 mit der höchsten Cetanzahl gegenüber DK1 und DK2 die höchsten NO_x -Emissionen.

Das Absenkungspotenzial von Biodiesel gegenüber DK2 bei den Partikelmasseemissionen beträgt etwa 40 % (Abb. 7-13). Bezogen auf die Partikelmassenergebnisse aus dem Rohabgas führt die Verwendung von RME1 gegenüber DK1 zu einer Reduktion von etwa 60 % bzw. 20 % gegenüber DK2 (Abb. 7-14). Die Schwefel- bzw. Sauerstoffgehalte der Kraftstoffe sind wahrscheinlich die entscheidenden Kraftstoffparameter, die die Emissionsreihenfolge $\text{DK1} > \text{DK2} > \text{RME1}$ maßgeblich bestimmen (vgl. Kap. 7.1.6). Rothe (2006) argumentiert bei den

von ihm gefundenen Partikelmassereduktionen durch NExBTL-, MK1- und ECOPAR-Kraftstoff vor allem mit den gegenüber dem Basiskraftstoff abgesenkten Aromatengehalten. Aufgrund der für die Kraftstoffe DK1, DK2 und RME1 unbekannten Aromatengehalte ist eine vergleichende Argumentation hier leider nicht möglich.

Im Gegensatz zum 5-Punkte-Test emittiert RME1 weniger ausheizbare Partikelmasse im unverdünnten Abgas, deren Anteil für den 13-Stufen-Test nur noch bei 76 % anstatt 97 % liegt. Die ausheizbaren Anteile für DK1 und DK2 bleiben stattdessen in etwa gleich und liegen in einer Größenordnung um die 60 %. Während die Stickoxidemissionen im 13-Stufen-Test gegenüber dem 5-Punkte-Test sinken, kommt es bei den Partikelmassenemissionen des Rohabgases zumindest für die fossilen Dieselmotoren zum umgekehrten Ergebnis. RME1 emittiert aufgrund des gesunkenen Anteils ausheizbarer Partikelmasse etwa 18 % weniger. Die NO_x - und Partikelmassenemissionen des Motors ändern sich also nicht nur mit den unterschiedlichen Testverfahren, sondern zusätzlich in Abhängigkeit vom verwendeten Kraftstoff. Bei DK1 und DK2 scheint der Schwefelgehalt das Partikelemissionsergebnis aus dem unverdünnten Abgas zu bestimmen, während bei RME1 wahrscheinlich zusätzlich der Sauerstoffgehalt, die Dichte und die Viskosität Einfluss ausüben. Die Gewichtung der Betriebspunkte des 5-Punkte-Tests berücksichtigt besonders Lastpunkte, die bei RME1 zur vermehrten Emission flüchtiger Partikelbestandteile führen. Diese Verbindungen sind laut Literatur zum überwiegenden Anteil teil- bzw. unverbrannte Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffes (Garbe, 2002; Krahel, 2002; Schriever, 2005). Die Gemischbildung von RME1 in diesen Lastpunkten könnte durch die höhere Dichte und Viskosität negativ beeinflusst werden, so dass vermehrt besonders heterogene Verbrennungszonen mit zu magerer bzw. zu fetter Verbrennung existieren und dadurch entsprechend viele Kohlenwasserstoffe an den Partikeln kondensieren (Alam et al., 2004; Krahel, 2002). Der positive Einfluss des Sauerstoffgehaltes konzentriert sich dagegen wahrscheinlich auf die Rußbildung bzw. -oxidation und mindert dadurch vor allem den Anteil nicht ausheizbarer Partikelbestandteile.

Wie schon in den Kapiteln 7.1.5 und 7.1.12 diskutiert, weichen die Ergebnisse für die Partikelanzahlemmissionen von denen der Partikelmassenemissionen aus dem unverdünnten Abgas ab. Im Allgemeinen finden sich zwischen Massen- und Anzahlergebnissen bessere qualitative Übereinstimmungen (Krahel et al., 2005). Bei der Diskussion über Partikelanzahl- und Partikelmassenverteilungen müssen folgende Zusammenhänge berücksichtigt werden. Zum einen lassen sich die Partikelanzahlmesswerte, die vom SMPS-System erfasst werden, in zwei Bereiche einteilen. Von der unteren Messbereichsgrenze (hier 10 nm) bis etwa 100 nm je

nach Emissionsverhalten des Motors werden die Partikel als Nukleationspartikel bezeichnet, die besonders empfindlich gegenüber Temperatur, Feuchtigkeit und Verdünnung reagieren (Hall et al., 2000; Sakurai et al., 2003). Die Ergebnisse für die Verwendung des Oxidationskatalysators im Betriebspunkt 6 (Abb. 7-17) zeigen einen deutlichen Anstieg im Bereich der Nukleationspartikel. Es ist anzunehmen, dass durch die katalytische Reaktion unverbrannter Kraftstoffbestandteile mit dem Katalysator besonders viel Wasser entsteht. Zusätzlich können Schwefelbestandteile aus der Verbrennungsreaktion wie SO_2 zu SO_3 oxidiert werden und mit dem Wasser zu schwefliger Säure sowie Schwefelsäure weiterreagieren. Diese Abgasbestandteile könnten eine Ursache für den Anstieg der Nukleationspartikel sein. Beginnend bei etwa 30 bis 1000 nm werden so genannte Akkumulationspartikel gefunden, die unabhängig von den oben erwähnten Einflüssen sind. Die Bereiche für Nukleations- und Akkumulationspartikel sind nicht exakt voneinander trennbar, sondern gehen fließend ineinander über (Sakurai et al., 2003). Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass die Nukleationspartikel zwar etwa 90 % der emittierten Partikelanzahl repräsentieren, aber nur etwa 20 % der emittierten Masse (Kittelson, 1999). Insofern muss der Vergleich zwischen den Partikelmassen- und Partikelanzahlergebnissen entsprechend vorsichtig erfolgen und die aufgezeigten Unstimmigkeiten als sich gegenseitig ergänzende Informationen betrachtet werden.

Im Zusammenhang hiermit findet Rothe (2006) bei seinen SMPS-Messungen aus dem Rohabgas an einem MAN-Motor (D0836, EURO IV) mit Oxidationskatalysator im 13-Phasen-Test ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Nukleationspartikelanzahl. Diese fällt mit zunehmendem Schwefelgehalt des Kraftstoffes höher aus als für entsprechend schwefelärmere Kraftstoffe. Gemäß seiner Interpretation sei hierfür in erster Linie die durch den Oxidationskatalysator gebildete Schwefelsäure verantwortlich.

Wenn also DK1 im 5-Punkte-Test durchgängig weniger Partikel emittiert als DK2 (Abb. 7-6), dann korreliert diese Aussage zwar mit den Partikelmassenergebnissen aus dem Rohabgas (Abb. 7-4) bis zu einem aerodynamischen Durchmesserbereich von 60 nm aber nicht darüber hinaus. Das heißt, dass bei der Impaktoruntersuchung, die auf der Messgröße „Masse“ basiert, die Akkumulationspartikel ab 60 bis 250 nm das Ergebnis prägen und Nukleationspartikel, die zwar nach wie vor das SMPS-Ergebnis dominieren, keine Rolle mehr spielen. Zusätzlich kann sich hier der Einfluss der effektiven Dichte niederschlagen, der sich aufgrund der unterschiedlichen Schwefelgehalte beider Kraftstoffe in der Reihenfolgenumkehr mit bemerkbar machen könnte (vgl. Kap. 7.1.6).

Insgesamt betrachtet kommt es im 13-Stufen-Test zu einer Anhebung der Partikelanzahlmissionen im Vergleich mit dem 5-Punkte-Test, wobei die Emissionsmaxima im Bereich um die 40 nm beibehalten werden. Für DK1 und DK2 korreliert dieses Ergebnis mit der gefundenen Mehremission bei den Partikelmassen des unverdünnten Abgases. Bei RME1 verschiebt sich der Emissionsschwerpunkt im 13-Stufen-Test in Richtung kleinerer Mobilitätsdurchmesser und bildet ein Maximum bei etwa 20 nm.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die beiden angewendeten Testverfahren hinsichtlich der Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffmissionen für die fossilen Dieselkraftstoffe tendenziell geringfügigere Veränderungen verursachen als für Biodiesel, der im 13-Stufen-Test zu niedrigeren Schadstoffmissionen neigt als im 5-Punkte-Test. Die Reduktionen bewegen sich im Bereich von 25 bis 30 %. Die Stickoxid- und Partikelemissionen zeigen für alle drei Kraftstoffe bedeutend größere Unterschiede, wobei sich RME1 in einem nicht linearen Verhältnis zu DK1 und DK2 verändert. Trotz des tendenziell höherlastigen 13-Stufen-Tests sinken die Stickoxidwerte und steigen die Partikelanzahlwerte an. Die Partikelmassenmissionen im unverdünnten Abgas steigen dagegen gemäß des PM/NO_x-Tradeoffs für DK1 und DK2 im 13-Stufen-Test an, wohingegen die Ergebnisse für RME1 sinken. Der Einfluss des Kraftstoffes dominiert an dieser Stelle den Einfluss des Tests, wobei RME1 im 5-Punkte-Test besonders hohe Anteile ausheizbarer Partikelmasse emittiert, die aufgrund der mit der höheren Dichte und Viskosität verbundenen Nachteile entstanden sein können. Ohne weiteres lassen sich die zu erwartenden Emissionen für verschiedene Kraftstoffe aufgrund der in der Literatur gefundenen Zusammenhänge zwischen Kraftstoffparametern und Emissionen nicht vorhersagen bzw. zwischen verschiedenen Testverfahren übertragen.

7.2 Mercedes-Benz OM 906 LA

Im Folgenden werden die Emissionsergebnisse mit dem OM 906 LA vorgestellt und anschließend diskutiert. Zusätzlich werden die von Rothe (2006) gefundenen Ergebnisse besonders berücksichtigt.

7.2.1 13-Phasen-Test – Kohlenmonoxid

Abbildung 7-18 zeigt das Ergebnis der Kohlenmonoxidemissionen der fünf untersuchten Kraftstoffe im ESC-Test (13-Phasen-Test).

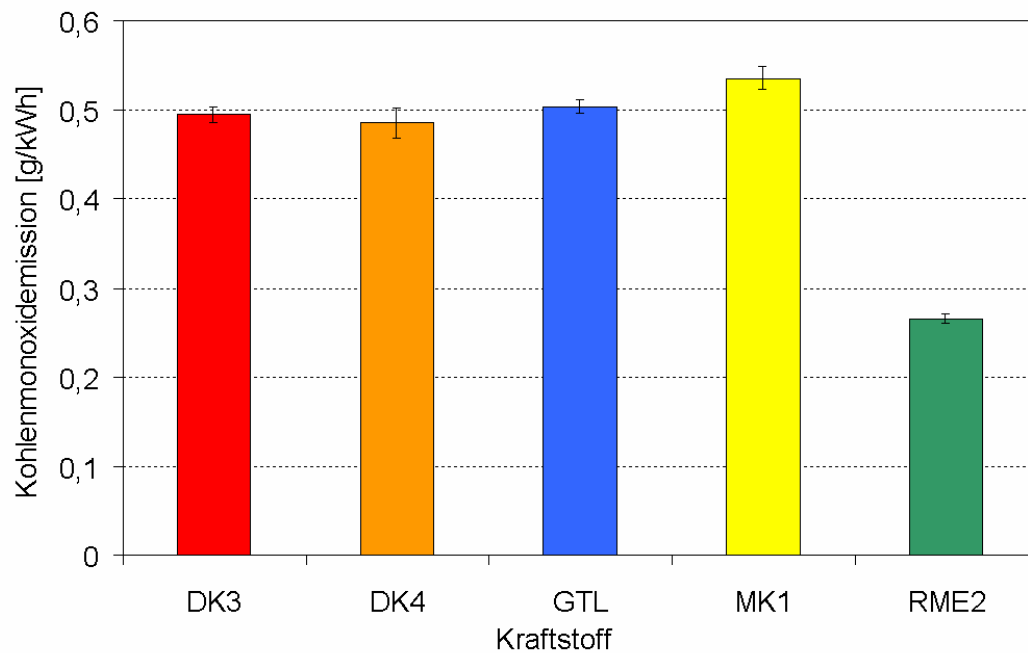


Abbildung 7-18: Kohlenmonoxidemissionen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Der zulässige Grenzwert gemäß EURO III-Abgasnorm liegt bei 2,1 g/kWh und wird von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Die mineralischen Dieselmkraftstoffe (DK3, DK4, MK1) und der synthetische Dieselmkraftstoff (GTL) emittieren alle in einer vergleichbaren Größenordnung von 0,5 g/kWh. Biodiesel hingegen emittiert etwa 45 % weniger Kohlenmonoxid als die übrigen Versuchskraftstoffe.

7.2.2 13-Phasen-Test – Kohlenwasserstoffe

Das Gesamtergebnis der Kohlenwasserstoffemissionen gibt Abbildung 7-19 wieder.

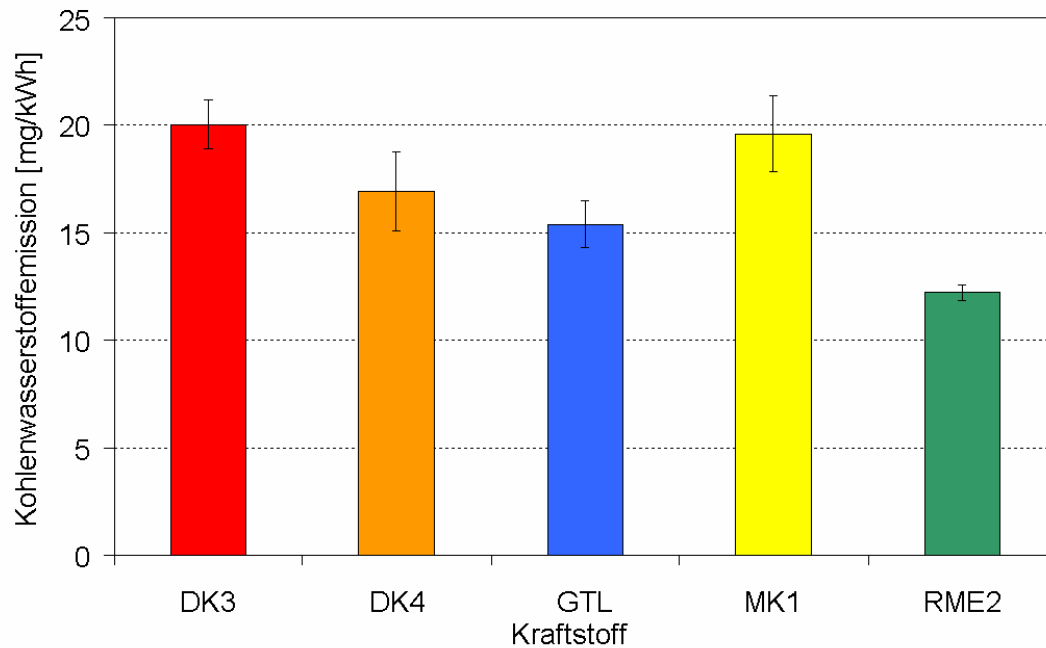


Abbildung 7-19: Kohlenwasserstoffemissionen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Es stellt sich differenzierter dar als für die CO-Emissionen. Allerdings unterschreiten auch in diesem Fall alle Kraftstoffe den Grenzwert der EURO III-Abgasnorm von 660 mg/kWh. DK3 und MK1 emittieren mit etwa 20 mg/kWh am meisten HC. DK4 mit 17 mg/kWh und GTL mit 15 mg/kWh weisen demgegenüber eine leichte Absenkung auf. Die Verwendung von RME2 senkt die HC-Emissionen um 40 % im Vergleich zu DK3 bzw. MK1 und erzielt einen absoluten Wert von 12 mg/kWh.

7.2.3 13-Phasen-Test – Stickoxide

Abbildung 7-20 gibt das Ergebnis der Stickoxidemissionen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test wieder und macht deutlich, dass gerade dieser Abgasparameter für den Dieselmotor eine besondere Herausforderung darstellt. Alle herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffe und der synthetische Dieselmotorkraftstoff unterschreiten den gesetzlichen Grenzwert von 5 g/kWh. Demgegenüber überschreitet RME2 die gesetzliche Grenze um 14 %. Besonders gut schneidet der aromatenreduzierte und besonders schwefelarme schwedische Kraftstoff MK1 ab. Im Vergleich zu den gemessenen CO-Emissionen (Abb. 7-18) ergibt sich eine Art spiegelbildliches Ergebnisdia-
gramm für NO_x . Von DK3 bis MK1 erfolgt jeweils eine Abstufung in Richtung niedrigerer Emissionen und RME2 führt zu einer besonders markanten Abweichung in Richtung höherer NO_x -Werte.

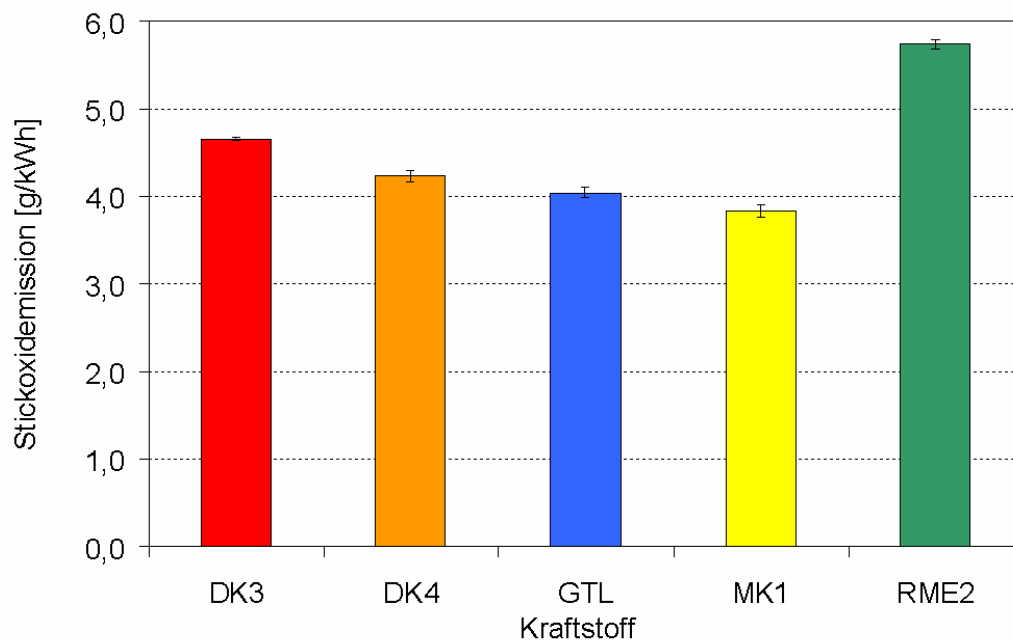


Abbildung 7-20: Stickoxidemissionen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

7.2.4 13-Phasen-Test – Partikelmasse

Die Ergebnisse für die aus dem definiert verdünnten Abgas gewonnenen Partikelmassen gibt Abbildung 7-21 wieder. Der gesetzliche Grenzwert liegt bei 100 mg/kWh und wird mit allen Kraftstoffen sicher unterschritten.

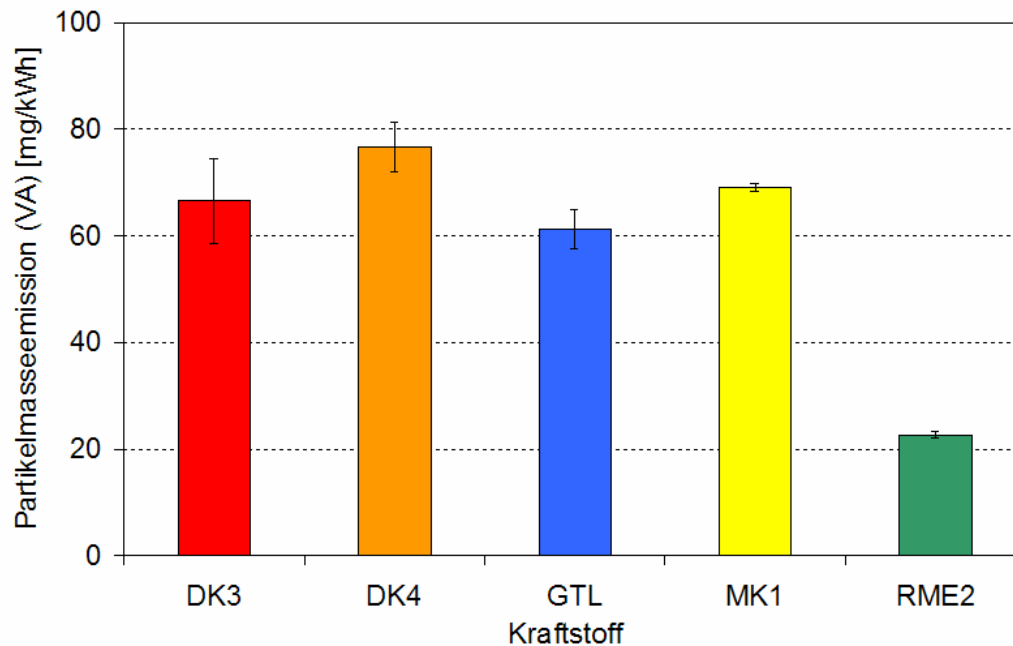


Abbildung 7-21: Partikelmasseemissionen (verdünntes Abgas) im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Besonders gut schneidet RME2 ab, der gegenüber den herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffen für eine Reduktion um etwa 60 % sorgt. Der synthetische Kraftstoff GTL und der schwedische Kraftstoff MK1 emittieren in der gleichen Größenordnung wie DK3 und DK4.

7.2.5 13-Phasen-Test – Partikelmassenverteilung im verdünnten und unverdünnten Abgas sowie Partikelanzahlverteilung im verdünnten Abgas

Mittels des unter 4.2 beschriebenen BERNER-Niederdruckimpaktors konnten die Partikelphase des unverdünnten Abgases in zehn verschiedene Partikelgrößenklassen zerlegt und eine daraus resultierende Massenverteilung erstellt werden. Die hierbei beprobten Impaktorfolien wurden nach der Wägung dem unter 6.1 beschriebenen Analyseverfahren zur PAK-

Bestimmung unterzogen. Das Ergebnis der Partikelmassenverteilungen aus dem unverdünnten Abgas für die fünf untersuchten Kraftstoffe sieht wie folgt aus (Abb. 7-22).

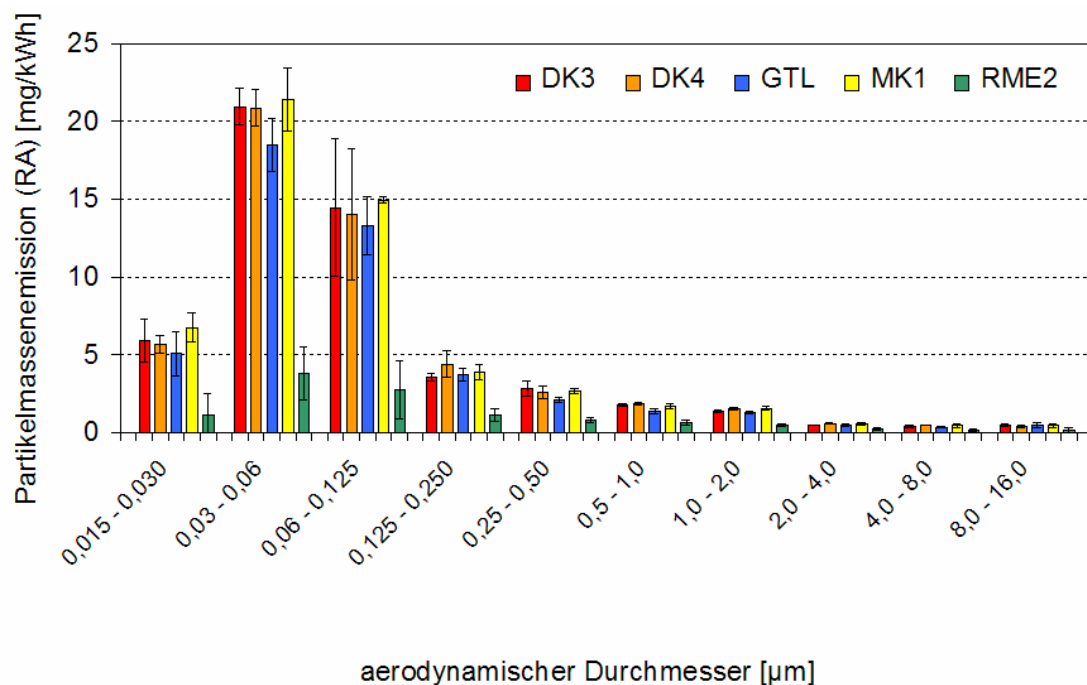


Abbildung 7-22: Partikelmassenverteilung (Rohabgas) im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Das Ergebnis verdeutlicht das emissionsmindernde Potenzial von RME2 gegenüber den herkömmlichen und synthetischen Dieselmotorkraftstoffen in Bezug auf den Partikelmassenausstoß aus dem unverdünnten Abgas. Allerdings bewirkt auch die Verwendung des GTL eine erkennbare Absenkung der Emissionen. Alle fünf Kraftstoffe emittieren in einem Bereich zwischen 30 und 60 nm am meisten Partikulat. Einen weiteren Emissionsschwerpunkt bildet der Bereich zwischen 60 und 125 nm gefolgt vom kleinsten Durchmesserbereich zwischen 15 und 30 nm. Gerade in den drei angesprochenen Größenklassen kommt es zu verhältnismäßig großen Standardabweichungen im Vergleich zu den übrigen zwischen 125 nm und 16 μm, obwohl die gewogenen Massen absolut gesehen geringer werden und die Wäageergebnisse in den Toleranzbereich der Analysenwaage hineinreichen. Aus Veröffentlichungen ist bekannt, dass insbesondere ultrafeine Partikel ($< 0,100 \mu\text{m}$) besonderen Schwankungen durch Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüssen unterliegen können, wodurch sehr leicht Verschiebungen in den Größenklassen resultieren (Hall et al., 2000; Kittelson et al., 1999).

Die Aufsummierung aller Stufen des BERNER-Impaktors führt zu folgender Abbildung (Abb. 7-23).

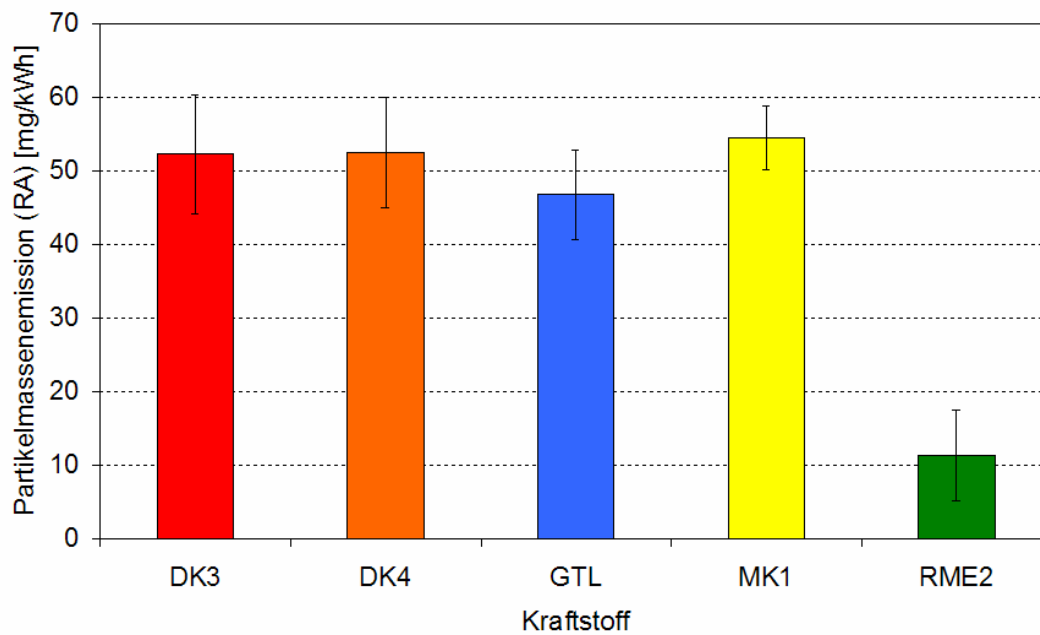


Abbildung 7-23: Summierte Partikelmasseergebnisse (Rohabgas, Impaktor) im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

In dieser Darstellung tritt noch einmal der Unterschied zwischen den fossilen bzw. synthetischen Kraftstoffen und Biodiesel deutlich hervor. DK3, DK4 und MK1 emittieren um die 52 mg/kWh Partikulat während GTL zu einer spürbaren Reduktion auf 47 mg/kWh führt. Die Verwendung von RME2 resultiert schließlich in einem Emissionsniveau von 11 mg/kWh.

In den Zusammenhang der Messergebnisse mit dem BERNER-Niederdruckimpaktor gehören ebenfalls die mittels elektrischem Niederdruckimpaktor generierten Daten. Da das ELPI in der Lage ist, das Partikelemissionsverhalten eines Motors sekundlich zu erfassen (vgl. Kap. 4.4), sind in den beiden folgenden Abbildungen 7-24 und 7-25 die Messwerte über der Zeit von 28 Minuten für den 13-Phasen-Test aufgetragen.

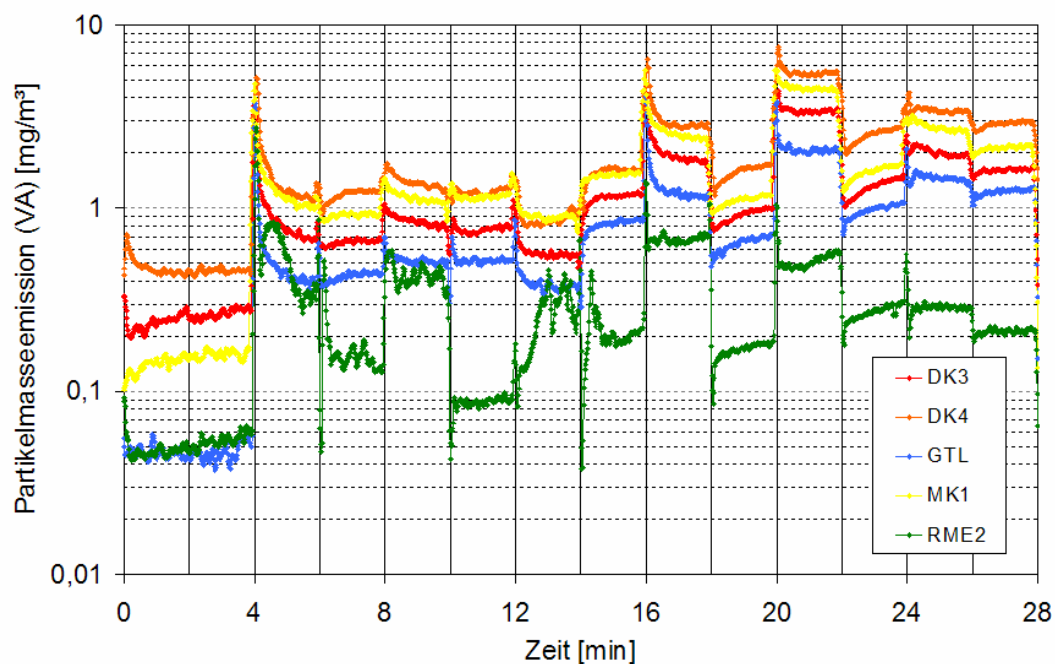


Abbildung 7-24: Aufsummierte Partikelmassenemission (verdünntes Abgas) im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA gemäß ELPI-Messung

Die Darstellung des ELPI-Ergebnisses gewährt einen vertieften Einblick in das Emissionsverhalten des Motors. Die Übergänge von einem Betriebspunkt zum nächsten sind jeweils gut zu erkennen, wobei die logarithmische Einteilung der Ordinate den dabei entstehenden Peak weniger gravierend erscheinen lässt. Der Übergang vom Leerlauf (BP1) in den Betriebspunkt 2 nach vier Minuten ist besonders auffällig, weil er bei allen Kraftstoffen zu einem steilen Anstieg der Partikelemissionen führt. Auch die ELPI-Ergebnisse zeigen klare Emissionsvorteile für den regenerativen Kraftstoff RME2 gegenüber den anderen Kraftstoffen. GTL trägt ebenfalls zu einer nachweislichen Emissionsminderung in allen Prüfpunkten des ESC-Tests bei. MK1 nimmt im Gegensatz zu den mit dem BERNER-Impaktor generierten Ergebnissen in der ELPI-Auswertung einen Platz in der Emissionsreihenfolge zwischen DK3 und DK4 ein, wie schon zuvor mittels herkömmlicher Partikelfiltermethode beobachtet. RME2 fällt allerdings nicht nur aufgrund der Emissionsminderung auf, sondern das Emissionsverhalten in den Betriebspunkten 2, 3, 4, 6 und 7 gestaltet sich viel unregelmäßiger als bei den anderen Kraftstoffen. Während jene sehr schnell nach einem Betriebspunktwechsel einen gleichmäßigen Verlauf einnehmen, zeigen die Biodieselmesswerte in diesen Punkten deutliche Schwankungen. Worauf diese Schwankungen zurück zu führen sind bleibt unklar, zumal der Motor im RME2-Betrieb ebenso problemlos und konstant die Drehzahl- und Drehmomentvorgaben des ESC-Tests einnimmt bzw. hält, wie im Betrieb mit den anderen Kraftstoffen.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei der Auftragung der Partikelanzahlen für alle fünf Kraftstoffe über den 13-Phasen-Test.

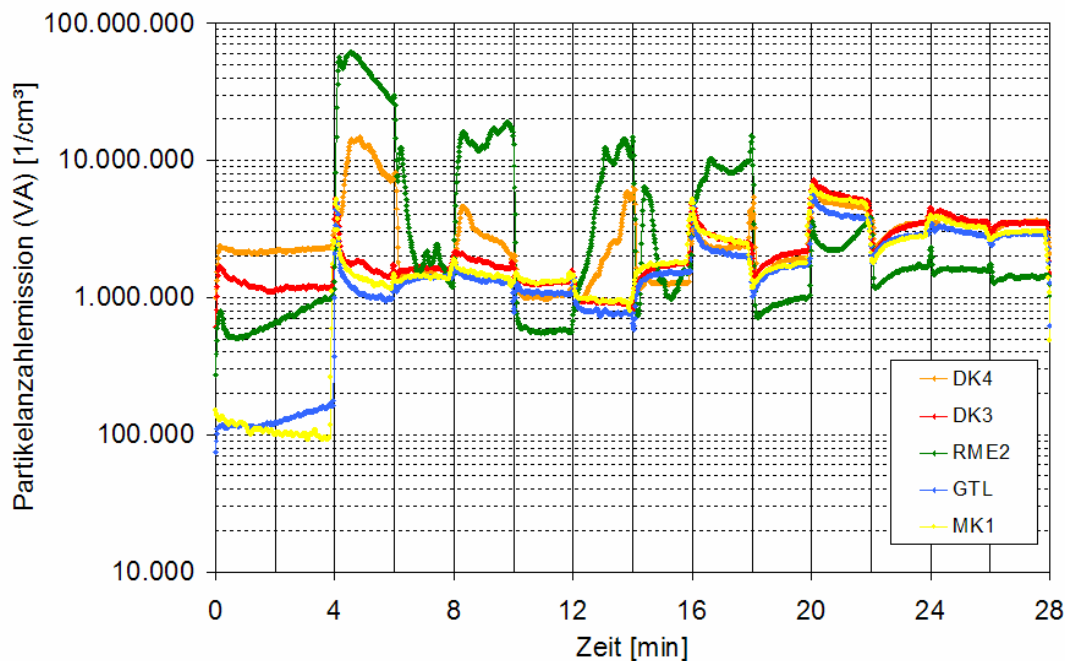


Abbildung 7-25: Aufsummierte Partikelanzahlemissionen (verdünntes Abgas) im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA gemäß ELPI-Messung

Die Übergänge von Betriebspunkt zu Betriebspunkt sind bezogen auf die emittierten Partikelanzahlen teilweise besonders ausgeprägt. Dies trifft vor allem auf die Punkte 2,4,6 und 8 zu. Diese vier gehören alle zu einem Bereich im ESC-Testkennfeld mit relativ hohem Teillastverhältnis und mittlerer bis hoher Drehzahl (vgl. Abb. 5-3). DK4 und RME2 zeigen neben einem auffälligen Emissionspeak beim Betriebspunktwechsel auch ein insgesamt wenig stabiles Emissionsverhalten während des zwei Minuten andauernden Verharrens des Motors bei eingestellter Drehzahl und eingestelltem Drehmoment. RME2 emittiert genau in diesen vier Betriebspunkten um gut eine Zehnerpotenz mehr Partikel pro cm^3 als die Kraftstoffe DK3, GTL oder MK1. Bei einem Vergleich mit der Darstellung der emittierten Partikelmassen (Abb. 7-24) zeigt sich für die gleichen Betriebspunkte eine ebenfalls angehobene Emission für RME2, die allerdings nicht dazu führt, die Werte für die fossilen Kraftstoffe zu überschreiten. Der Teillastbetrieb des OM 906 LA bei mittleren bis hohen Drehzahlen verursacht im Betrieb mit Biodiesel besonders hohe Partikelanzahlkonzentrationen. Möglicherweise könnten durch Motoroptimie-

rung diese Nachteile zumindest teilweise kompensiert werden. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse für DK4 bei einem Vergleich mit Abbildung 7-24 kein analoges Verhalten.

Die ELPI-Ergebnisse verdeutlichen, dass die Verbrennungsprozesse innerhalb des Motors im Zusammenspiel mit den unterschiedlichen Kraftstoffen zu zum Teil sehr stark voneinander unterschiedlichen Resultaten führen. Darüber hinaus unterstreichen die Abbildungen 7-24 und 7-25, dass für RME2 - trotz erheblicher Mehremissionen im Hinblick auf die Partikelanzahl - die Partikelmassemissionen deutlich niedriger ausfallen können.

7.2.6 13-Phasen-Test – Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Wie schon in Kapitel 6.1 beschrieben wurden die mit Partikulat belegten Impaktorscheiben zur PAK-Analytik weiterverwendet und hierzu in vier Größenklassen zusammen gefasst. Eine Beprobung der in der Gasphase befindlichen PAK mittels XAD2 oder Ähnlichem konnte wegen der in 6.2.1 dargelegten Gründe nicht erfolgen. Zur Erinnerung sind die bereits in Kapitel 6.1 gezeigten Größenklassen hier noch einmal aufgelistet.

Größenklasse 1	0,015 bis 0,060 µm
Größenklasse 2	0,060 bis 0,125 µm
Größenklasse 3	0,125 bis 1,000 µm
Größenklasse 4	1,000 bis 16,000 µm

Die erarbeiteten Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. Abbildung 7-26 zeigt zuerst das Gesamtergebnis, bei dem auf eine Differenzierung nach Größenklasse bzw. Einzelsubstanz verzichtet wurde. An dieser Stelle sei noch einmal auf die Impaktorergebnisse (Abb. 7-22 und 7-23) verwiesen, die die emittierten Partikelmassen je Impaktorstufe und in einer über alle Stufen aufsummierten Darstellung wiedergeben, auf Basis derer die Berechnungen für die PAK-Emissionen erfolgten.

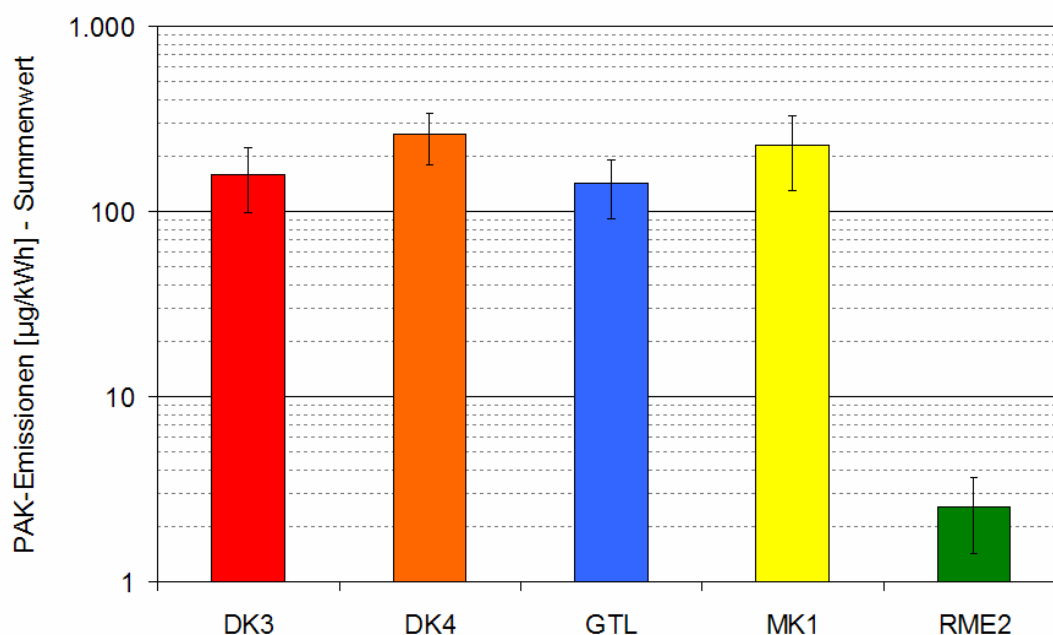


Abbildung 7-26: Aufsummierte PAK-Ergebnisse im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Die Ergebnisse werden mit einer logarithmischen Skalierung dargestellt, um insbesondere in den folgenden Abbildungen die teilweise sehr stark voneinander abweichenden Werte innerhalb einer Grafik vergleichbar zu machen. Dadurch verwischen andererseits die deutlichen Unterschiede, weshalb im Anhang Abbildungen in nicht-logarithmischer Skalierung wiedergegeben sind (Abb. 10-4 bis 10-9). Gerade die signifikant abgesenkten PAK-Emissionen von DK3 und GTL gegenüber DK4 und MK1 kommen in Abbildung 7-26 nicht zur Geltung. DK3 und GTL emittieren immerhin 42 bzw. 41 % weniger PAK als DK4. RME2 emittiert im Vergleich mit DK4 sogar 94 % weniger PAK. Die hier gefundenen Unterschiede zwischen den Kraftstoffen setzen sich bei der Betrachtung nach Einzelsubstanzen fort. Abbildung 7-27 zeigt das in Abb. 7-26 gezeigte Gesamtergebnis aufgelöst nach Einzelsubstanzen.

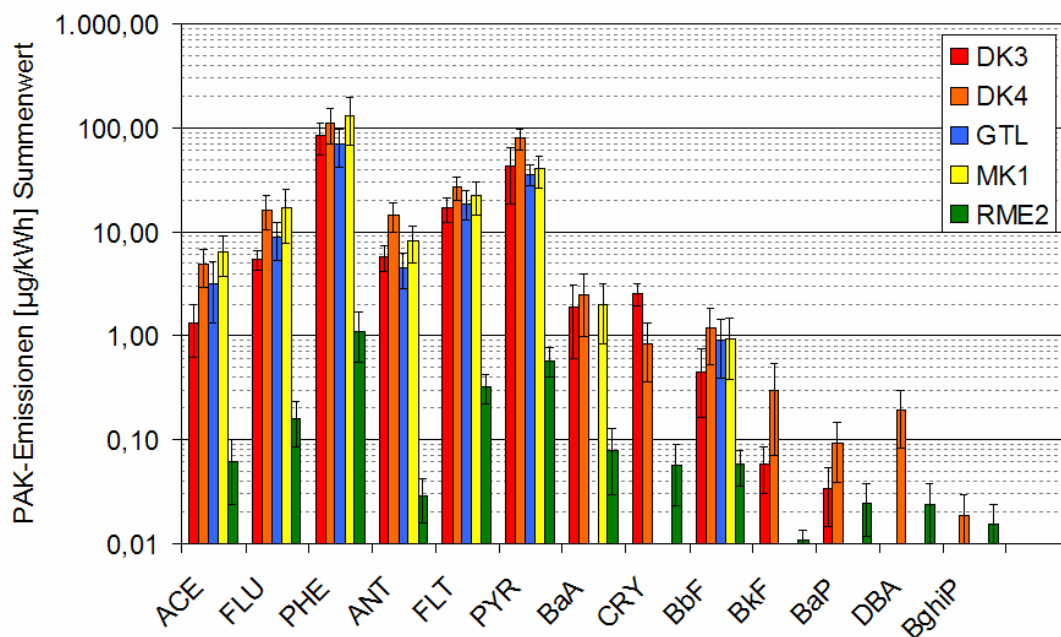


Abbildung 7-27: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA

Naphthalin und Indeno(1,2,3-cd)pyren konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden und sind deshalb in dieser und den folgenden Darstellungen nicht aufgeführt. Zusätzlich fehlt, wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt, Acenaphthylen, das aufgrund fehlender Fluoreszenzeigenschaften mit dem hier verwendeten Detektionsverfahren nicht analysiert werden konnte. Aus Abbildung 7-27 kristallisieren sich zwei „Leitsubstanzen“ heraus, die die an der Partikelphase adsorbierten PAK dominieren (vgl. Abb. 10-5). Hierbei handelt es sich zum einen um Phenanthren und zum anderen um Pyren.

Ab Benz(a)anthracen lassen sich die größeren PAK nicht mehr für alle Kraftstoffe nachweisen. Eine Ausnahme bildet hier lediglich Benzo(b)fluoranthren. Für GTL konnten Benz(a)anthracen und Chrysen nicht mehr nachgewiesen werden. Bei Chrysen galt das auch für MK1. Lediglich für die beiden Kraftstoffe DK4 und RME2 konnten auch alle übrigen PAK identifiziert werden. Einen wesentlichen quantitativen Beitrag zur hier bestimmten Gesamtemission steuern die PAK mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen (Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(ghi)perylene) nicht bei.

Die folgenden vier Abbildungen 7-28 bis 7-31 geben einen Einblick in die PAK-Emissionen in Relation zur Partikelgröße.

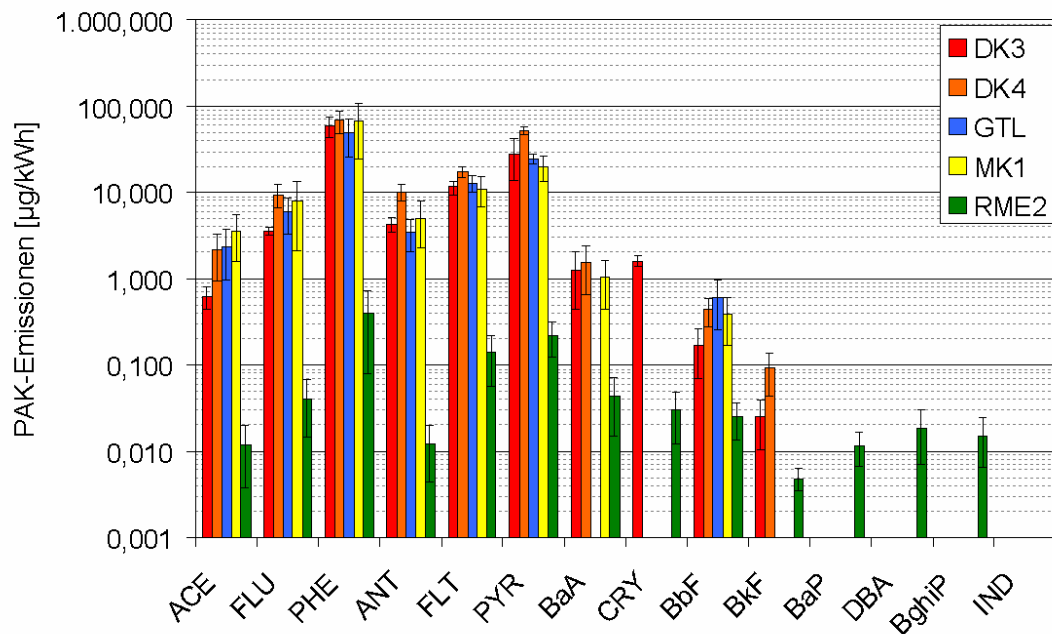


Abbildung 7-28: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA im aerodynamischen Durchmesserbereich von 15 bis 60 nm

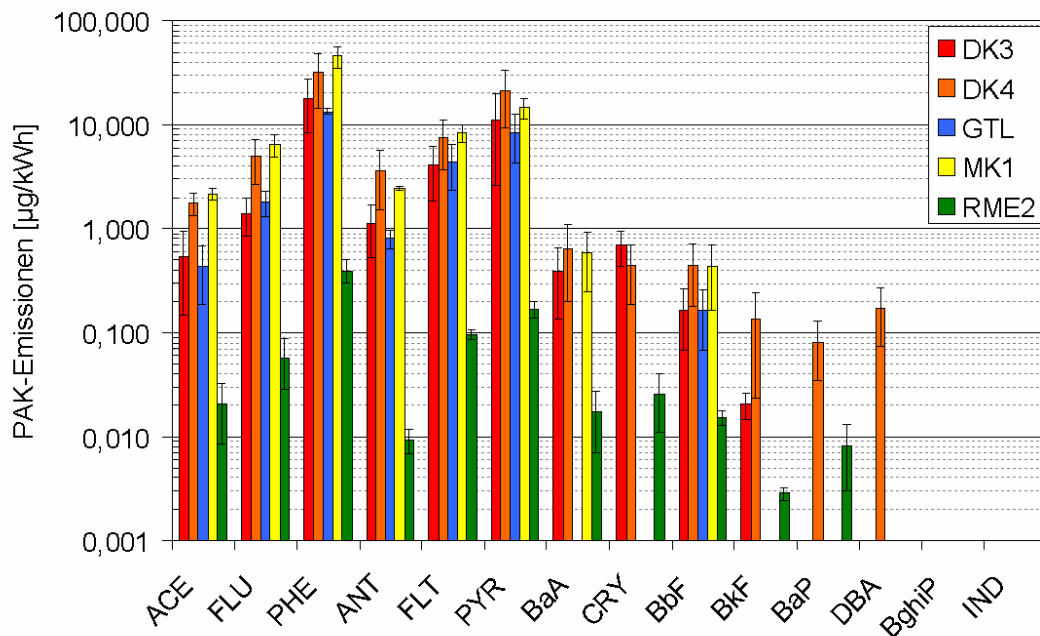


Abbildung 7-29: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA im aerodynamischen Durchmesserbereich von 60 bis 125 nm

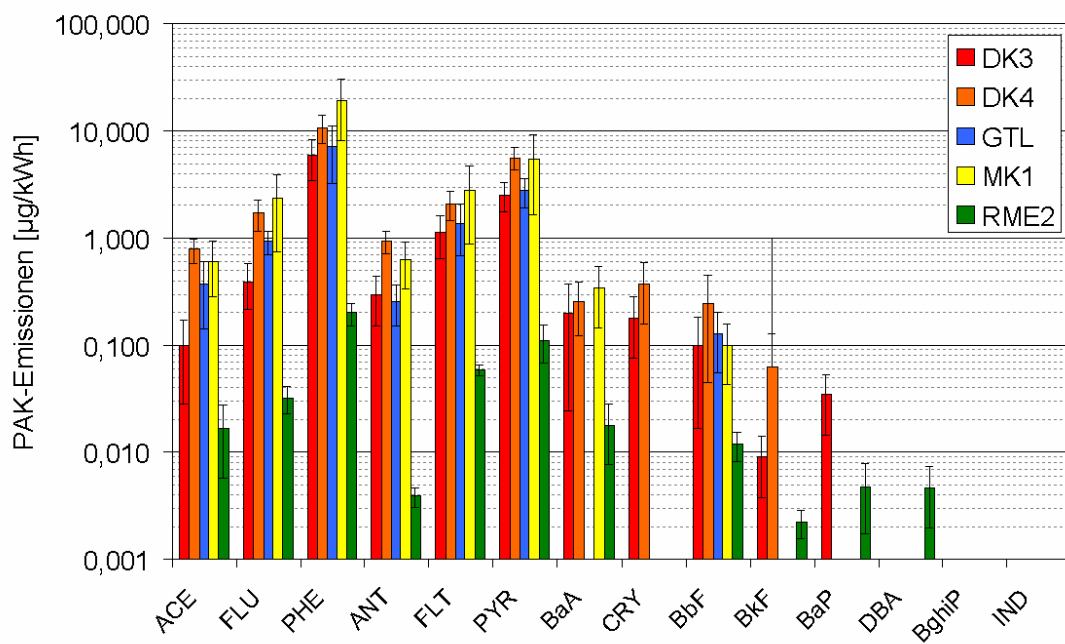


Abbildung 7-30: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA im aerodynamischen Durchmesserbereich von 125 bis 1000 nm

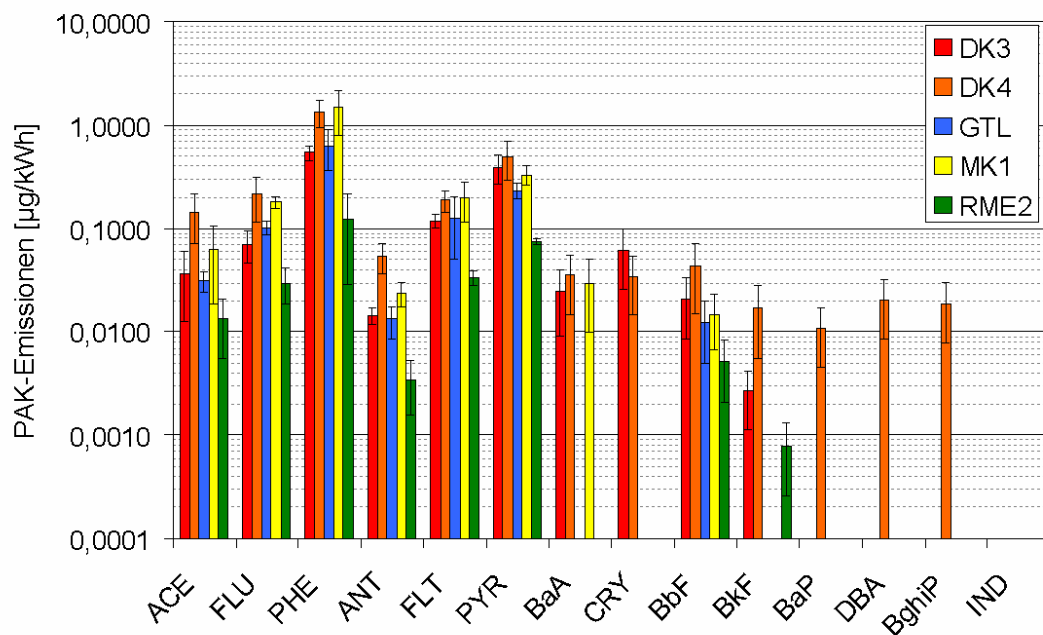


Abbildung 7-31: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA im aerodynamischen Durchmesserbereich von 1 bis 16 µm

Grundsätzlich ergeben sich bei der Betrachtung der Abbildungen für die vier Größenklassen keine gravierenden Differenzen hinsichtlich der Art der PAK-Emissionen. Es ist damit nicht möglich, einzelne PAK mit bestimmten Partikelgrößen zu korrelieren (vgl. von Borstel et

al., 1995 und Zielinska et al., 2004). Lediglich die zuvor diskutierten PAK mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen zeigen für die Kraftstoffe unterschiedliche Emissionsmuster. So findet sich bspw. für DK1 Benzo(a)pyren lediglich in der Größenklasse 3 (125 bis 1000 nm) und ist für die übrigen drei Klassen nicht nachweisbar. Im Gegensatz dazu findet sich bspw. für RME2 Benzo(a)pyren in den Größenklassen 1,2 und 3 aber nicht mehr in 4. Benz(a)anthracen als PAK mit 18 Kohlenstoffatomen kann bei allen Kraftstoffen in der Partikelphase und in allen Größenklassen nachgewiesen werden, findet sich allerdings in keiner Probe von GTL. Die einzige bei allen Kraftstoffen nachweisbare PAK-Verbindung mit 20 Kohlenstoffatomen ist Benzo(b)fluoranthren, die darüber hinaus in allen Größenklassen detektiert wird. Für RME2 lassen sich in den ersten drei Größenklassen fast durchgängig alle PAK mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen nachweisen. Erst in Größenklasse 4 finden sich nur noch Benzo(b)fluoranthren und Benzo(k)fluoranthren. Chrysen findet sich insbesondere für die herkömmlichen Dieselmotoren DK3 und DK4 in den Größenklassen 2 bis 3. Lediglich in Größenklasse 1 fehlt Chrysen für DK4. Für RME2 findet sich diese Verbindung ebenfalls in den Größenklassen 1 und 2. Aufgrund der insgesamt betrachtet sehr geringen Massen an PAK mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen und der damit verbundenen Messunsicherheiten können die Befunde allerdings nicht zur Herausarbeitung kraftstoff- bzw. größenabhängiger Korrelationen herangezogen werden.

Anders verhält es sich mit den Emissionsschwerpunkten der einzelnen Kraftstoffe. DK3, DK4 und GTL emittieren am meisten PAK in einem Partikeldurchmesserbereich von 15 bis 60 nm (vgl. Abb. 7-28). Bei MK1 und RME2 liegt der Schwerpunkt dagegen in der Größenklasse 2 zwischen 60 und 125 nm (vgl. Abb. 7-29). Dieses Ergebnis ist signifikant. Im Zusammenhang hiermit fällt MK1 noch besonders durch seine gleichbleibend hohen Phenanthren- und Pyren-Emissionen in den Klassen 1 und 3 auf (vgl. Abb. 7-28 und 7-30). Alle anderen Kraftstoffe verzeichnen demgegenüber deutliche Absenkungen beim Übergang von 1 nach 3 (vgl. Abb. 10-6 und 10-8).

Bezogen auf alle Kraftstoffe werden die PAK-Emissionen bei Partikeldurchmessern oberhalb von 1000 nm signifikant geringer, wobei die Tendenz auch schon beim Übergang von der zweiten (60 bis 125 nm) in die dritte Größenklasse (125 bis 1000 nm) erkennbar ist. Möglicherweise sind die PAK durch die größere Oberfläche der Partikel in der vierten Größenklasse (1 bis 16 µm) wesentlich besser adsorbiert und dadurch dem Analyseverfahren nicht in entsprechender Menge zugänglich. Allerdings muss natürlich die besonders geringe Partikelmasse auf den Impaktorscheiben in diesem Größenbereich berücksichtigt werden. Dadurch

ist die Analyse erschwert und kann zu Minderbefunden führen. Eine vertiefende Untersuchung dieser Zusammenhänge bleibt weiteren Forschungsarbeiten vorbehalten.

Alles in allem führt die Verwendung von RME2 im Hinblick auf die PAK-Emissionen zu einem besonders großen Emissionsvorteil gegenüber den fossilen Kraftstoffen. Die Unterschiede im Emissionsverhalten innerhalb der Gruppe der fossilen Kraftstoffe sind gerade im Hinblick auf die Standardabweichungen signifikant, lassen aber aus den zur Verfügung stehenden Kraftstoffdaten keine korrelationsfähige Emissionssystematik ableiten. Eindeutig sind ebenfalls die unterschiedlichen Emissionsschwerpunkte der einzelnen Kraftstoffe in Relation zu den gewählten Größenklassen. Als die das Emissionsspektrum dominierenden Substanzen haben sich Phenanthren und Pyren erwiesen.

7.2.7 Diskussion der Ergebnisse des 13-Phasen Tests für den OM 906 LA

Der Diskussion der Ergebnisse vorangestellt soll Tabelle 7-2 noch einmal die emissionsrelevanten Kraftstoffparameter der fünf getesteten Kraftstoffe zusammenfassen. Dabei wurde zur Beibehaltung der Systematik im Vergleich mit Tabelle 7-1 zum Teil auf Literaturdaten zurückgegriffen, weil die Analysen der jeweiligen Kraftstoffe nicht immer für jeden Einzelparameter vorlagen.

Tabelle 7-2: Emissionsrelevante Kraftstoffparameter der Versuchskraftstoffe für den OM 906 LA

Parameter	Einheit	Resultat				
		DK3	DK4	GTL	MK1	RME2
Cetanzahl	[-]	65,1	54,0	> 74 ^a	> 51 ^b	> 55 ^c
Schwefelgehalt	[mg/kg]	< 10	3	< 2	< 5	< 10 ^c
Dichte	[kg/m ³]	827	834	787	813	883
Viskosität	[mm ² /s]	2,2	2,7	3,6	1,9	4,3
Sauerstoffgehalt	[Gew.-%]	0 ^d	0	0 ^a	0	~ 11 ^c
Flammpunkt	[°C]	73	84	126	n.a.	> 171

a: Angabe resultiert aus Literaturdaten zu GTL-Kraftstoffen (Alleman und McCormick, 2003; Harndorf et al., 2006; Johnson et al., 2001; Keppeler et al., 2005)

b: Angabe bezieht sich auf die Minimumanforderung der Norm SS 15 54 35 und Literaturdaten zu MK1 (Garbe, 2002; Kleinschek, 2005)

c: Angaben für die Cetanzahl, den Schwefelgehalt und den Sauerstoffgehalt resultieren aus Literaturdaten (Alam et al., 2004; Crookes und Bob-Manuel, 2005; Hilber et al., 2005; Mittelbach und Remschmidt, 2004; Munack et al., 2003; Zannis et al., 2004)

d: Angabe resultiert aus Literaturdaten (Harndorf et al., 2006; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004)

Die CO-Emissionen der fossilen Dieselmotoren und des synthetischen GTL sind im 13-Phasen-Test für den OM 906 LA trotz teilweise erheblich unterschiedlicher Analysenparameter einander sehr ähnlich (Abb. 7-18). Als Emissionsreihenfolge ergibt sich $RME2 < DK4 = DK3 = GTL < MK1$. Die geringfügigen Unterschiede lassen sich kaum bestimmten Kraftstoffeigenschaften wie bspw. der Cetanzahl, der Dichte oder der Viskosität zuordnen, die laut Literatur (Alam et al. 2004; DieselNet, 2002a; Krah, 2002) mit den CO-Emissionen korreliert werden können. Bei MK1 bspw. könnte die niedrige Cetanzahl eine lange Zündverzögerung begünstigen, wodurch wiederum die CO-Bildung gefördert würde. Im Gegensatz dazu hätte die niedrige Dichte die Bildung kleinerer Kraftstofftröpfchen und damit die stärkere Ausbildung von Brennraumzonen mit Luft/Kraftstoff-Verhältnissen kleiner als 1 zur Folge haben müssen und der CO-Bildung dadurch entgegen gewirkt. In Analogie zu diesen Überlegungen hätten die Wirkung der hohen Cetanzahl und der geringen Dichte von GTL, die CO-Emissionen besonders positiv beeinflussen müssen, führen aber zu fast gleichen Emissionen wie für DK3 und DK4. Die Dichten dieser beiden Kraftstoffe sind beinahe gleich groß, so dass der Einfluss der Cetanzahl ausschlaggebend sein könnte. Trotz eines relativen großen Unterschieds von elf zwischen beiden Cetanzahlen, ist der Unterschied in der CO-Emission verschwindend gering. Die deutliche Absenkung der Emissionen von RME2 gegenüber den übrigen Kraftstoffen von etwa 45 %, ist anhand der Kraftstoffparameter Dichte und Cetanzahl nicht zu erklären. Die wesentlichsten chemischen Unterschiede von RME2 gegenüber den übrigen Kraftstoffen bestehen in den längeren unverzweigten Kohlenwasserstoffketten des Biodiesels und dem zusätzlich im Kraftstoff vorhandenen Sauerstoff. Aufgrund dieser Struktureigenschaften könnte eine verbesserte Verbrennung stattfinden, die zu erhöhten Verbrennungstemperaturen im Brennraum führen würde. Dadurch würden höhere NO_x -Emissionen resultieren aber gleichzeitig Absenkungen bei den CO-Emissionen bewirkt werden können.

Auch Rothe (2006) konnte an dem von ihm verwendeten EURO IV-Motor für MK1 und ECOPAR, der dem GTL-Kraftstoff vergleichbar ist, CO-Emissionssteigerungen gegenüber dem mineralischen Basisdieselmotoren feststellen. Lediglich die Verwendung von NExBTL führte zu deutlichen Emissionsvorteilen in einer Größenordnung von 28 %. Im Vergleich hierzu bewirkte RME2 am EURO III-Motor eine Absenkung der Kohlenmonoxidemissionen von 45 %. NExBTL und RME2 unterscheiden sich in ihren chemisch-physikalischen Parametern allerdings deutlich. Insofern gibt es keinen gemeinsam gültigen Erklärungsansatz für die in beiden Fällen festzustellenden Emissionsreduktionen. Während bei NExBTL die geringe Dichte für die Bildung besonders kleiner Einspritztröpfchen geeignet wäre, würde gleichzeitig der hohe Cetanindex (97,9) für eine besonders kurze Zündverzögerung und damit geringe

CO-Emissionen sprechen. Bei RME2 scheinen die oben erwähnten Eigenschaften, wie Sauerstoffgehalt und unverzweigte Kohlenwasserstoffketten eine Verbrennung bei der weniger Kohlenmonoxid entsteht zu begünstigen.

Die Resultate für die HC-Emissionen (Abb. 7-19) führen zu einer Emissionsreihenfolge die sich wie folgt darstellt: $RME2 < GTL = DK4 < MK1 = DK3$. Dabei bilden sich drei Emissionsgruppen in Abhängigkeit von der kinematischen Viskosität. Am wenigsten Kohlenwasserstoffe emittiert RME2, wobei die Viskosität $4,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ beträgt, gefolgt von GTL und DK4 mit einer Viskosität um die $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ sowie MK1 und DK3 mit einer Viskosität um die $2 \text{ mm}^2/\text{s}$. Für die HC-Emission spielt laut Mollenhauer (2002) die Gemischaufbereitung eine besonders wichtige Rolle. Unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe werden in erster Linie durch Flammenlöschungsvorgänge an Wänden oder in Spalten des Brennraums als Abgase aus dem Zylinder entlassen (Warnatz et al., 2001; van Basshuysen und Schäfer, 2002). Demzufolge könnte die ansteigende Viskosität die Gemischbildung dahingehend beeinflussen, dass mit zunehmender Viskosität größere Tröpfchen gebildet werden, die aufgrund ihrer Massenträgheit weniger stark in Richtung Zylinder- bzw. Kolbenwand beschleunigt sind. Die Verbrennung könnte dadurch vermehrt in den zentraleren Bereichen des Brennraumes stattfinden und dadurch zu weniger Flammenlöschungen führen. Der Einfluss der Cetanzahl auf die Emissionsreihenfolge scheint sich im Gegensatz zu den Ergebnissen mit dem OM 904 LA nicht bemerkbar zu machen. Inwiefern der Sauerstoffgehalt des RME2 zur Absenkung der HC-Emissionen beigetragen hat, kann trotz entsprechender Hinweise aus der Literatur (Kidoguchi et al., 2000; Rakopoulos et al., 2004) für die hier gezeigten Ergebnisse nur schwer beurteilt werden. Bei den von Rothe (2006) beschriebenen HC-Emissionsergebnissen lässt sich demgegenüber keine Korrelation zwischen hoher kinematischer Viskosität und niedrigen Kohlenwasserstoffemissionen ableiten. Auch die Zündwilligkeit scheint keinen eindeutigen Einfluss auf die Emissionsreihenfolge auszuüben.

Die Emissionsreihenfolge der in Abbildung 7-20 gezeigten NO_x -Emissionen sieht folgendermaßen aus: $MK1 = GTL < DK4 = DK3 < RME2$. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Senkung des Aromatengehaltes aufgrund der Absenkung der Flammentemperatur zu einer Absenkung des NO_x -Ausstoßes beitragen kann (DieselNet, 2002a). Fokussiert auf die Wirkungen dieses Kraftstoffparameters hätte die Emissionsreihenfolge im vorliegenden Fall allerdings anders aussehen müssen, da bspw. RME2 ebenso als aromatenfrei anzusehen ist wie GTL. Dass eine höhere Kraftstoffdichte zu einer Ausweitung der Vorverbrennungsphase beitragen und damit durch die Anhebung der Temperaturen im Brennraum zu höheren Stick-

oxidemissionen führen kann (Alam et al., 2004; Fernando et al., 2006), wurde schon bei den Ergebnissen des OM 904 LA (Kap. 7.1.6) diskutiert. Abgesehen von MK1 und GTL korreliert der hier gefundene Trend mit den Aussagen der Literatur. Des Weiteren sollen hohe Cetanzahlen durch die Absenkung des Maximaldrucks im Zylinder und damit einhergehender Absenkung der Wärmefreisetzungsrate zur Senkung der NO_x-Emissionen führen (Alleman und McCormick, 2003; Gui et al., 2004). Würde erneut ausschließlich dieses Kriterium zur Erklärung für die Emissionsreihenfolge bei den Stickoxidergebnissen verwendet, so könnte kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden. GTL mit der höchsten Cetanzahl hätte an erster Stelle mit den niedrigsten NO_x-Emissionen gefolgt von DK3, RME2 usw. stehen müssen. Schließlich sind noch die chemischen Strukturmerkmale Sauerstoffgehalt und lineare Kohlenwasserstoffketten in der Diskussion zu berücksichtigen, die beide eine Verbrennungsverbesserung bewirken können und durch die damit verbundene Temperaturerhöhung zur stärkeren NO_x-Bildung beitragen (Warnatz et al., 2001; Rakopoulos et al., 2004a; Zannis et al., 2004). RME2 erfüllt beide Strukturmerkmale und zeigt bei den Ergebnissen die höchsten Stickoxidemissionen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Vielzahl an Kraftstoffparametern mit verantwortlich an der Entstehung oder Unterdrückung von NO_x-Emissionen sein können. Es ist bei den hier verwendeten Testkraftstoffen keine Korrelation zwischen einem speziellen Kraftstoffparameter und der NO_x-Emission gefunden worden, die es gestatten würde eine eindeutige Erklärung für die gefundene Emissionsreihenfolge zu geben.

Rothe (2006) berücksichtigt in seiner Arbeit vor allem Kraftstoffe mit variierendem Aromatengehalt. Während der von ihm verwendete Basiskraftstoff den höchsten Aromatengehalt aufweist und die höchsten NO_x-Emissionen verursacht, schafft es der vor allem aus n-Paraffinen aufgebaute aromatenfreie NExBTL die Stickoxidemissionen um gut 10 % abzusenken. Auch der untersuchte Fischer-Tropsch-Kraftstoff (ECOPAR) mit einem Aromatengehalt unter 1 % bewirkt noch gegenüber herkömmlichem Dieselmotorkraftstoff eine Emissionsminderung von 6 %. MK1 reiht sich mit 5,4 % Aromaten wie folgt in die von Rothe (2006) gefundene Emissionsreihenfolge: NExBTL < ECOPAR < MK1 < DK. Durch die Herstellung von Mischungen aus DK und NExBTL (10 und 50 % in DK) konnte der Aromatengehalt des Basisdieselmotorkraftstoffes linear gesenkt und damit eine Verminderung der Stickoxidemissionen festgestellt werden. In Ergänzung dazu fand sich bei Rothe (2006) ein ähnlicher Zusammenhang zwischen NO_x-Emissionen und Dichte wie ihn Alam et al. (2004) bzw. Fernando et al. (2006) beschreiben. Hohe Dichtewerte können wie bereits oben geschildert, die Bildung von Stick-

oxiden begünstigen. Eine Korrelation zwischen hohem Cetanindex und niedrigen NO_x-Emissionen konnte Rothe (2006) nicht feststellen.

Zu den Partikelmasseemissionsergebnissen liegen bedingt durch die zusätzlich eingesetzten Messverfahren BERNER-Niederdruckimpaktor und ELPI besonders detaillierte Daten vor, die hinsichtlich der ermittelten Emissionsreihenfolge sehr gut miteinander übereinstimmen. Diese stellt sich folgendermaßen dar: RME2<GTL<DK3<MK1<DK4. Lediglich bei den mittels BERNER-Niederdruckimpaktor aus dem Rohabgas bestimmten Partikelmassenverteilungen tauschen DK4 und MK1 die Plätze gegeneinander. Generell betrachtet lassen die zum Teil erheblichen Unterschiede bei den Kraftstoffeigenschaften keinen systematischen Einfluss auf die Partikel-massenemissionen im verdünnten bzw. unverdünnten Abgas erkennen. Lediglich eine Einteilung in sauerstoffhaltige und nicht sauerstoffhaltige Kraftstoffe erscheint in Anbetracht der aus der Literatur bekannten positiven Wirkung des Sauerstoffs auf das Partikelergebnis sinnvoll (Chapman et al., 2000; Litzinger et al., 2000; Miyamoto et al., 2000; Pungs et al., 2000; Rakopoulos et al., 2004a; Zannis et al., 2004). Allerdings steht dadurch RME2 allein gegen die übrigen Kraftstoffe. Zur Beurteilung des Sauerstoffeinflusses bedürfte es der zusätzlichen Berücksichtigung weiterer Sauerstoff enthaltender Kraftstoffe, wenngleich die oben zitierten Literaturstellen die hier getroffene Unterteilung stützen. Der Schwefelgehalt der verwendeten Kraftstoffe liegt bei allen unterhalb von 10 ppm und übt wahrscheinlich keinen Einfluss auf die Emissionsreihenfolge aus. Ähnlich verhält es sich mit den Aromatengehalten. Die beiden als aromatenfrei anzusehenden Kraftstoffe RME2 und GTL emittieren zwar am wenigsten Partikel, aber MK1 mit einem niedrigen Aromatengehalt von lediglich 5 Gew.-% reiht sich zwischen den herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffen DK3 und DK4 mit durchschnittlich 24 Gew.-% ein. Analog zu Kidoguchi et al. (2000), ist ein Einfluss des Aromatengehalts auf die Ergebnisse für die Partikelemissionen aus dem verdünnten bzw. unverdünnten Abgas nicht nachzuweisen. Im Gegensatz dazu begründete Rothe (2006) im Rahmen seiner Arbeit die unterschiedlichen Partikelemissionsergebnisse mit den verschiedenen Aromatengehalten der Kraftstoffe. Zumindest konnte er einen linearen Zusammenhang zwischen im Kraftstoff vorhandenem Aromatenanteil und den Rauchemissionen auf Basis der Abgasschwärzungszahlen herstellen. Dieses lineare Verhalten war allerdings nicht direkt übertragbar auf die Partikelmasseenergebnisse. Der von Rothe (2006) verwendete MK1-Kraftstoff mit etwa 5 Gew.-% Aromaten wies am wenigsten Partikelmasseemissionen im 13-Phasen-Test auf gefolgt von NExBTL mit weniger als 0,02 Gew.-% und ECOPAR mit weniger als 1 Gew.-%. Die zusätzlich dokumentierten SMPS-Ergebnisse von Rothe (2006) zeigten für die beiden Bereiche Nukleations- und Akkumulationspartikel ebenfalls von den Rauchemissionen abwei-

chende Emissionsreihenfolgen der Kraftstoffe. Zwischen 6 und 20 nm elektrischem Mobilitätsdurchmesser ergab sich die Reihenfolge ECOPAR<NExBTL<DK<MK1 und im Akkumulationsbereich zwischen 20 und 200 nm ECOPAR<MK1<NExBTL<DK. In Anbetracht dieser Ergebnisse können zwar Aromatengehalt und Schwärzungszahl gut miteinander korreliert werden, allerdings weichen die Partikelmasse- und Partikelanzahlergebnisse durchaus hiervon ab.

Der direkte Vergleich zwischen den am OM 906 LA gefundenen Partikelmassenergebnissen (Abb. 7-21 und 7-23) lässt Rückschlüsse auf die Alterung der Partikel bzw. letztlich den Anteil kondensierbarer Bestandteile im Abgas des jeweiligen Kraftstoffes zu. Während sich die Masse für RME2 aus dem Rohabgas auf dem Weg zur Partikelmasseprobenahmestelle im verdünnten Abgas verdoppelt, erhöht sich für DK4 die Masse um den Faktor 1,5 und die der restlichen Kraftstoffe nur um etwa 1,3. In Übereinstimmung zu den Partikelmassenergebnissen aus dem Rohabgas für den OM 904 LA (vgl. Kap. 7.1.4 und 7.1.11) besteht das Biodiesellabgas wahrscheinlich aus einem höheren Anteil kondensierbarer Bestandteile als bei herkömmlichen bzw. synthetischen Kraftstoffen. Die mittels ELPI bestimmten Partikelanzahlemissionen (Abb. 7-25) zeigen interessanterweise gerade für die beiden Kraftstoffe RME2 und DK4 mit den zuvor diskutierten höchsten Faktoren für kondensierbare Bestandteile in mehreren Betriebspunkten eine deutlich erhöhte Partikelanzahlemission gegenüber den Kraftstoffen DK3, GTL und MK1. Diese extremen Emissionszunahmen für RME2 und DK4 resultieren insbesondere von Partikeln der Größenklasse 15 bis 30 nm und zählen damit zu einer Art von Partikeln, die durch entsprechende Vorrichtungen wie bspw. einen Thermodenuder ausheizbar wären.

Die Emissionsreihenfolge für die PAK-Emissionen stimmt mit der für die Partikelmassemissionen (Abb. 7-21) gefundenen überein. Sie lautet: RME2<GTL=DK3<MK1=DK4. Damit bestätigt sich der enge Zusammenhang zwischen der Entstehung von Dieselpartikulat (Kap. 3.2) und der Bildung von PAK (Kap. 3.3) bei der dieselmotorischen Verbrennung. Selbst aromatenfreie Kraftstoffe wie RME2 und GTL bzw. der fast aromatenfreie schwedische Dieselmotorkraftstoff MK1 emittieren nachweislich PAK. Der einfache Zusammenhang zwischen einem im Kraftstoff vorhandenen hohen Anteil aromatischer Verbindungen und dadurch bedingt hoher PAK-Emissionen (vgl. Kap. 3.3.1) bestätigt sich zumindest nicht für die in der Partikelphase des Rohabgases nachgewiesenen PAK-Mengen.

Wie schon unter 7.2.6 geschildert, konnten die Verbindungen Naphthalin und Indeno(1,2,3-cd)pyren in keiner Probe nachgewiesen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Naphthalin unter den gegebenen Probenahmebedingungen aus dem Rohabgas in der Gasphase verblieben ist und dadurch nicht an die Partikelphase adsorbiert auf den Impaktorscheiben abgeschieden wurde. Laut Literatur findet sich diese Verbindung tendenziell auch nicht bei Beprobungen der Partikelphase aus dem verdünnten Abgas (von Borstel, 1993; von Borstel et al., 1995; Kweon et al., 2003; Zielinska et al., 2004). Ebensowenig konnte Naphthalin bei Partikeln der Umgebungsluft nachgewiesen werden (Schauer et al., 2003). Stattdessen spricht vieles dafür, dass diese Substanz eher in der Gasphase von Dieselabgasen eine Rolle spielt (von Borstel, 1993; Larsen und Baker, 2003; Zielinska et al., 2004). Indeno(1,2,3-cd)pyren kann nicht bei allen Untersuchungen in der Literatur nachgewiesen werden. Bspw. bei Kweon et al. (2003) und bei Zielinska et al. (2004) fehlt die Verbindung, während Claußen und Wollmann (2003) abhängig vom Betriebspunkt des Motors der Nachweis gelingt. Rothe (2006) findet diese Verbindung ebenfalls in einer Partikelprobe aus dem Rohabgas, die anhand von 42 aufeinander folgenden 13-Phasen-Tests in einem Wechselschalldämpfer mit Prallplatten generiert wurde. Larsen und Baker (2003) sowie Schauer et al. (2003) finden jeweils Indeno(1,2,3-cd)pyren bei den Untersuchungen von Partikeln aus der Umgebungsluft, wodurch allerdings eine direkte Verbindung zum Dieselabgas schwierig abzuschätzen ist.

Wie schon unter 7.2.6 beschrieben, werden die hier bestimmten PAK-Emissionen von Phenanthren und Pyren dominiert. Durbin et al. (2000) kommen zu ähnlichen Ergebnissen, wobei neben dem unsubstituierten Phenanthren insbesondere noch Methyl- und Dimethylisomere, die in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt wurden, eine tragende Rolle spielen. Von Borstel (1997) identifiziert zusätzlich Fluoranthren als besonders wichtige PAK-Verbindung im Dieselabgas. Auch bei Rothe (2006) sind die Verbindungen Phenanthren, Pyren und Fluoranthren die mit Abstand wichtigsten PAK der untersuchten Partikelprobe. In Übereinstimmung mit von Borstel et al. (1995) ließ sich aus den Ergebnissen keine korrelationsfähige Emissionssystematik ableiten, die es ermöglicht hätte bestimmte PAK-Emissionen bestimmten Größenklassen zuzuordnen. Dies trifft auch auf die hier besonders bearbeitete Fragestellung des Kraftstoffeinflusses zu.

Der Beitrag der PAK-Emissionen an der insgesamt aus dem Rohabgas emittierten Partikelmasse (Abb. 7-23), lässt sich leicht aus den Abbildungen 7-23 und 7-26 berechnen. Durbin et al. (2000) haben für herkömmlichen Dieseldieselkraftstoff einen PAK-Anteil an der gesamten emittierten Partikelmasse von 0,3 % bestimmt. Für Biodiesel liegt der Wert bei 0,2 %. Rothe

(2006) fand einen PAK-Anteil von 0,1 % für die mit herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff generierte Partikelprobe. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen zeigen sich deutlichere Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen. Während bei Verwendung von RME2 die PAK-Emissionen lediglich 0,1 % zur gesamten emittierten Partikelmasse beitragen und sich damit in einer vergleichbaren Größenordnung zu den Ergebnissen von Durbin et al. (2000) und Rothe (2006) befindet, liegen die Werte für GTL und DK3 bei etwa 0,9 %, für MK1 bei 1,4 % und für DK4 bei 1,5 %.

Wie schon bei den Partikelmassenergebnissen für das unverdünnte bzw. verdünnte Abgas festgestellt, lassen die teilweise gravierend unterschiedlichen Kraftstoffeigenschaften (Tab. 7-2) keine Rückschlüsse auf eine Emissionssystematik bei den PAK-Ergebnissen zu. Ogawa et al. (2003) verknüpfen die Bildung von Ruß und PAK zum einen mit dem in den Molekülen vorhandenen Sauerstoff und zum anderen mit der Anzahl an C-C-Einfachbindungen pro Sauerstoffatom innerhalb eines Moleküls. Sie kommen durch ihre Untersuchungen zu dem Schluss, dass Ether gegenüber von Estern oder Alkoholen einen stärkeren Ruß- bzw. PAK-Minderungseffekt aufgrund des geringeren Verhältnisses von Anzahl an C-C-Einfachbindungen zu Anzahl an Sauerstoffatomen aufweisen. Darüber hinaus vertreten sie in Übereinstimmung mit Chapman et al. (2000), Litzinger et al. (2000), Miyamoto et al. (2000), Pungs et al. (2000), Rakopoulos et al. (2004a) und Zannis et al. (2004) allerdings auch die Ansicht, dass der Sauerstoffgehalt innerhalb eines Kraftstoffes prinzipiell einen stark mindern- den Einfluss auf die Ruß- und damit gleichzeitig auch PAK-Bildung ausübt.

8 Glossar

verwendete Abkürzungen:

BP	Betriebspunkt
BTL	Biomass-to-Liquid
CLD	Chemiluminiszenzdetektor
CO	Kohlenmonoxid
CPC	Condensation Particle Counter
DC	Dünnschichtchromatographie
DK	Dieselmotorkraftstoff
DME	Dieselmotoremissionen
EPA	US-Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FID	Flammenionisationsdetektor
FLD	Fluoreszenzdetektor
FTK	Fischer-Tropsch-Kraftstoff
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GTL	Gas-to-Liquid
HC	Gesamtkohlenwasserstoffe
HEI	US-Health Effects Institute
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IARC	International Agency on Research of Cancer
ISO	International Standard Organisation
k. A.	keine Angaben
Kat.	Oxidationskatalysator
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MS	Massenspektrometer
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NDIR	nicht disperses Infrarotlicht
NIOSH	US-National Institute of Occupational Safety and Health

NO _x	Stickoxide (NO und NO ₂)
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	Partikelmasse
ppm	parts per million
RA	Rohabgas
RME	Rapsölmethylester (Biodiesel)
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
t	Tonne
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
UBA	Umweltbundesamt
VA	verdünntes Abgas
Vol.-%	Volumenprozent
WHO	World Health Organisation

verwendete Formelzeichen und Einheiten

A_p	Partikelprojektionsfläche	$[m^2]$
b_i	elektrische Mobilität der Ionen	$[m^2s^{-1}V^{-1}]$
C_c	Cunningham-Faktor	$[-]$
$c_d(Re)$	Widerstandsbeiwert als Funktion der Reynoldszahl Re	$[-]$
d_p	Partikeldurchmesser	$[m]$
$d_{äq}$	aerodynamischer Äquivalentdurchmesser	$[m]$
E	elektrische Feldstärke	$[Vm^{-1}]$
E_0	elektrische Feldstärke	$[Vm^{-1}]$
e	Elementarladung	$[C]$
F_a	Auftriebskraft	$[N]$
F_d	Widerstandskraft	$[N]$
F_e	elektrische Kraft	$[N]$
F_g	Gewichtskraft	$[N]$
F_w	Luftwiderstandskraft	$[N]$
f_{Pr}	Probenlufrate	$[m^3h^{-1}]$
f_{Sch}	Schleierlufrate	$[m^3h^{-1}]$
g	Erdbeschleunigung	$[ms^{-2}]$
k	BOLTZMANN-Konstante	$[NmK^{-1}]$
L	Länge	$[m]$
N_0	Ionenkonzentration	$[molm^{-3}]$
n	Anzahl	$[-]$
q	elektrische Ladung	$[C]$
q_{diff}	Partikelladung durch Diffusion	$[C]$
q_{feld}	Partikelladung durch elektrisches Feld	$[C]$
Re	Reynoldszahl	$[-]$
$r_{\ddot{a}}$	äußerer Ringradius des Klassierers	$[m]$
r_i	innerer Ringradius des Klassierers	$[m]$
T	absolute Temperatur	$[K]$
t	Zeit	$[s]$
	Verweilzeit der Partikel in der Aufladezone	$[s]$
\overline{V}	durchschnittliche Spannung	$[V]$
V_p	Partikelvolumen	$[m^3]$
v_{rel}	relative Strömungsgeschwindigkeit	$[ms^{-1}]$

w	Partikelgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
x	Ortskoordinate	$[-]$
y	Ortskoordinate	$[-]$
Z	elektrische Mobilität des Partikels	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}]$
ΔZ	Bandbreite der elektrischen Mobilität	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}]$
χ	Formfaktor	$[-]$
ε_p	Dielektrizitätskonstante des Partikels	$[-]$
ε_0	allgemeine Dielektrizitätskonstante	$[\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}]$
η	dynamische Viskosität	$[\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}]$
η_m	dynamische Viskosität des umgebenden Mediums	$[\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}]$
λ	mittlere freie Weglänge	$[\text{m}]$
v_i	mittlere thermische Partikelgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
v_s	Absinkgeschwindigkeit	$[\text{ms}^{-1}]$
ρ_m	Dichte des umgebenden Mediums	$[\text{kgm}^{-3}]$
ρ_p	Dichte des Partikels	$[\text{kgm}^{-3}]$

9 Literaturverzeichnis

- Alam M, Song J, Acharya R, Boehman A, Miller K (2004) Combustion and emissions performance of low sulfur, ultra low sulfur and biodiesel blends in a DI diesel engine. SAE-Technical Paper Series 2004-01-3024
- Alleman T L, McCormick R L (2003) Fischer-Tropsch diesel fuels – properties and exhaust emissions: A literature review. SAE-Technical Paper Series 2003-01-0763
- Amann C A, Siegl D C (1982) Diesel Particulates : What they are and why. *Aerosol Science and Technology* 1:73-101
- Armas O, Ballesteros R, Gómez A (2001) Morphological analysis of particulate matter emitted by a diesel engine using digital image analysis algorithms and scanning mobility particle sizer. SAE-Technical Paper Series 2001-01-3618
- Bäcker H, Pungs A, Pischinger S, Petters K-D, Lepperhoff (2001) The influence of fuel composition on the soot formation in diesel engines. In: *Fuels 2001 – 3rd international Colloquium* am 17. und 18. Januar 2001 in Esslingen, Tagungsband, Seiten 191-203, ISBN 3-924813-45-0
- Baltensperger U (2003) Intercomparison of soot measuring techniques. *Journal of Aerosol Science, Special Issue* 34(10)
- Bartsch C (2004) Synthetischer Dieselkraftstoff als Weg in die Zukunft. *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)* 65(4):278-281
- van Basshuysen R, Schäfer F (2004) *Lexikon Motorentechnik – Der Verbrennungsmotor von A bis Z*. Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 1078 Seiten, ISBN 3-528-03903-5

- van Basshuysen R, Schäfer F (2002) Handbuch Verbrennungsmotor – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, 888 Seiten, ISBN 3-528-13933-1
- Bello A, Torres J, Herrera J, Sarmiento J (2000) Effect of the diesel properties on the emissions of particulate matter. SAE Technical Paper Series 2000-01-2888
- BGI 505-44 (1995) Bestimmung von Kohlenstoff im Feinstaub – anwendbar für partikelförmige Dieselmotor-Emissionen in Arbeitsbereichen. [online] zu finden unter <<http://www.arbeitssicherheit.de>> [zitiert am 10.02.2006]
- Bockhorn H (1994) Soot formation in Combustion - Mechanisms and Models. Berlin, Springer-Verlag, 596 Seiten, ISBN 3-540-58398-X
- von Borstel R (1993) Vergleichende Untersuchung über verschiedene Probenahmetechniken zur Bestimmung von Partikeln und Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Dieselmotoren. Diplomarbeit, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Technische Universität Braunschweig
- von Borstel R, Georgi B, Bahadir M (1995) Größenselektive Probenahme von Dieselrußpartikeln und die Bestimmung der angelagerten PAH. Staub – Reinhaltung der Luft 55:199-203
- von Borstel R (1997) Auswahl ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung. Dissertation, Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger, 141 Seiten, ISBN 3-89720-076-7
- Bosch (2002) Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 24. aktualisierte und erweiterte Auflage, 1036 Seiten, ISBN 3-528-13876-9
- Bruch J (2003) Dieseln ohne Ruß und Reue? – Kontra: Tumorrisiko ist dosisabhängig. VDI Nachrichten Nr. 33, 15.08.2003, S. 5
- Bruch J (2005) Dieselpartikelemissionen, ihr toxisches Potenzial und die Bedeutung von Schwellenwerten für eine Risikoabschätzung. In: Österreichischer Verein für Kraftfahrzeug-

technik (ÖVK), 26. Internationales Wiener Motorensymposium, vom 28. bis 29. April 2005, Wien, Österreich, Sonderdruck aus Motortechnische Zeitschrift (MTZ), 66(9)

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft der Schweiz (BUWAL) (2002) Richtlinie: Luftreinhaltung auf Baustellen – Baurichtlinie Luft. Bern, 24 Seiten

Bünger J, Krah J, Stein H, Müller M (2003) Partikelemissionen und Mutagenität von herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff, schwedischem Dieseldieselkraftstoff MK1 und Biodiesel. Landbau-forschung Völkenrode Sonderheft Nr. 239, S. 115-120

Bünger J, Müller M M, Krah J, Baum K, Weigel A, Hallier E, Schulz T G (2000) Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15(5):391-397

Burtscher H (1992) Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ionisation. *Journal of Aerosol Science* 23(6):549-595

Burtscher H (2001) Literature study on tailpipe particulate emission measurement for diesel engines. Fachhochschule Aargau, Windisch, Schweiz. [online] zu finden unter <http://www.akpf.org/pub/burtscher_bericht.pdf> [zitiert am 29.01.2004]

Burtscher H, Majewski W A (2004) PM Measurement: In-Situ Methods. Version 2004.06a [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/measure_pm_ins.html> [zitiert am 10.02.2006]

Cadle S H (2003) Measuring 2007 Exhaust PM Emissions. ACES Workshop, Denver, Colorado, USA am 06. und 07. November 2003. [online] zu finden unter <<http://www.healtheffects.org/ACES/Cadle2.pdf>> [zitiert am 29.01.2004]

Cartellieri W, Cartus T (2002) Partikelemissionen – ein Charakteristikum heutiger Dieselmotoren. In: Forum Partikelemissionen 2002 am 24. und 25. September 2002 in Nürnberg; Tagungsband. Seiten 137-151

Chapman E M, Bhide S V, Boehman A L, Tijm P J A, Waller F J (2000) Emission characteristic of a Navistar 7.3L turbodiesel fueled with blends of oxygenates and diesel. SAE-Technical Paper Series 2000-01-2887

Clark R H, Louis J J J, Stradling R J (2005) Shell gas to liquids in the context of future engines and future fuels. In: 5th International Colloquium Fuels der technischen Akademie Esslingen vom 12. bis 13. Januar 2005 in Stuttgart, Tagungsband, CD-ROM

Claußen M, Wollmann A (2003) Particle size and composition measurements at modern engines and aftertreatment systems. In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM

Code of Federal Regulations

Crookes R J, Bob-Manuel K D H (2005) Di-methyl ether or rapeseed methyl ester: A preferred alternative fuel option for future diesel engine operation. In: 5th International Colloquium Fuels der Technischen Akademie Esslingen vom 12. bis 13. Januar 2005 in Stuttgart, Tagungsband CD-ROM

Curran H J, Gaffuri P, Pitz W J, Westbrook C K (1998) A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. Combustion and Flame 114(1-2):149-177

Curran H J, Fisher E M, Glaude P-A, Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K, Layton D W, Flynn P F, Durrett R P, zur Loye A O, Akinyemi O C, Dryer F L (2001) Detailed chemical kinetic modelling of diesel combustion with oxygenated fuels. SAE-Technical Paper Series 2001-01-0653

Czerwinski J, Mosimann T, Mayer A (2002) NanoMet a potential analyzer for legal nanoparticle measurements. In: 6. International ETH Conference on Nanoparticle Measurement vom 19. bis 20. August in Zürich, Schweiz, Tagungsunterlagen auf CD-ROM

Dahmann D (2005) Coulometrische Bestimmung der Emissionen von Elementarkohlenstoff (EC). In: Partikelworkshop – Gravimetrie und Feinstaub, Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V., 25. Mai 2005 in Wolfsburg, Tagungsband [online] zu finden unter <<http://www.fad-diesel.de>> [zitiert am 10.02.2006]

DaimlerChrysler (2005) Die Sonne im Dieseltank. Hightech Report 1/2005 [online] zu finden unter

<http://www.daimlerchrysler.com/Projects/c2c/channel/documents/682163_hightechreport_01_2005_sundiesel_g.pdf> [zitiert am 08.02.2006]

Dec J E (1997) A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging. SAE Technical Paper Series 970873

Dekati Ltd. (2001) ELPI User Manual ver 3.13, Dekati Ltd, Tampere, Finnland

DieselNet (1999) Health and environmental effects. – DieselNet Technology Guide [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/env_top.html> [zitiert am 29.04.2006, Revision 1999.11b]

DieselNet (2000) Gaseous emissions – DieselNet Technology Guide [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/emi_gas.html> [zitiert am 29.04.2006, Revision 2000.07c]

DieselNet (2002) Emission formation in diesel engines. - DieselNet Technology Guide [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/diesel_emiform.html> [zitiert am 09.02.2006, Revision 2002.01]

DieselNet (2002a) Fuel properties and emissions. – DieselNet Technology Guide [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/fuel_emi.html> [zitiert am 13.05.2006, Revision 2002.01a]

DieselNet (2004a) Fuel regulations – European Union. [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/fuels/eu_auto.html> [zitiert am 25.09.2004]

DieselNet (2004b) Emission standards for HD diesel engines. [online] zu finden unter <<http://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.html>> [zitiert am 28.07.2004]

DIN ISO 11338-2 (2003) Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von gasförmigen und partikelgebundenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Teil 2: Probenvorbereitung, -reinigung und Bestimmung. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 23 Seiten

Durbin T D, Collins J R, Norbeck J M, Smith M R (2000) Effects of biodiesel, biodiesel blends and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Journal of Environmental Science and Technology* 34(3):349-355

EMA – Engine Manufacturers Association (2003) Response and recommendations of the engine manufacturers association to the GRPE particle measurement program report. EMA European Office, Conches, Schweiz. Working Paper Nummer 5 WP-5. [online] zu finden unter <http://www.unece.org/trans/doc/2003/wp29grpe/TRANS-WP29-GRPE-specinf05e.pdf> [zitiert am 29.01.2004]

EPA (1997) Control of emissions of air pollution from highway heavy-duty engines. Final rule. [online] zu finden unter: <http://www.epa.gov/otaq/regs/hd-hwy/1997frm/frhwy.pdf> [zitiert am 29.04.2006]

Evers D (2006) The German biodiesel market – Recent developments. In: Biofuelsmarkets Energy Conference vom 16. bis 17. Februar 2006 in Brüssel, Tagungsband

Fernando S, Hall C, Jha S (2006) NO_x reduction from biodiesel fuels. *Energy and Fuels* 20(1):376-382

Fiedler H, Mertens C, Morgenstern M, Scheidt M, Hutzinger O (1997) Stoffverhalten von gaswerkspezifischen PAK. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 258 Seiten, ISSN 0944-3304

Fisher E M, Pitz W J, Curran H J, Westbrook C K (2000) Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, UCRL-JC-137097

Flynn P F, Durett R P, Hunter G L, zur Loye A O, Akinyemi O C, Dec J E, Westbrook C K (1999) Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation. SAE Technical Paper Series 1999-01-0509

- Garbe T (2002) Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Universität Hannover, 144 Seiten
- Gairing M, Schäfer A, Naber D, Lange W W, Graupner O, Stradling R (1997) Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Motortechnische Zeitschrift (MTZ) 58(9):528-536
- van Gerpen J (2001) Combustion in Diesel Engines: Modeling and Simulation. SAE Engineering Academies Lectures Notes
- GESTIS-Stoffdatenbank (2004) Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. [online] zu finden unter <<http://www.hvbg.de>> [zitiert am 11.11.2004]
- Glaser B, Dreyer A, Bock M, Fiedler S, Mehring M, Heitmann T (2005) Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. Journal of Environmental Science and Technology 39(11):3911-3917
- Glassman I (1987) Combustion. Orlando, Academic Press Inc., 2. Auflage, 501 Seiten, 0-12-285851-4
- Gratz L D, Bagley S T, Leddy D G, Johnson J H, Chiu C, Stommel P (2000) Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. Journal of Hazardous Materials 74:37-46
- GRPE (2004) Proposal for a draft amendment to the 05 series of amendments to regulation no. 83 (Emission of M1 and N1 categories of vehicles). Document No. GRPE-48-11 vom 24. Mai 2004 [online] zu finden unter: <http://www.akpf.org/pub/2004_grpe4811.pdf> [zitiert am 15.02.2006]
- Gui B, Chan T L, Leung C W, Xiao J, Wang H, Zhao L (2004) Modeling study on the combustion and emissions characteristic of a light-duty DI diesel engine fueled with dimethyl ether (DME) using a detailed chemical kinetics mechanism. SAE Technical Paper Series 2004-01-1839

- Hackbarth E-M, Merhof W (1998) Verbrennungsmotoren – Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 137 Seiten, ISBN 3-528-07431-0
- Hall D E, Stradling R J, Zemroch P J, Rickeard D J, Mann N, Heinze P, Martini G, Hagemann R, Ratanen L, Szendefi J (2000) Measurement of the number and size distribution of particle emissions from heavy duty engines. SAE Technical Paper Series 2000-01-2000, SP-1552:49-59
- Harndorf H, Weberbauer F, Steinbach N, Knopf M (2006) Eine perspektivische Betrachtung des dieselmotorischen Brennverfahrens – Ansätze zur Erfüllung niedrigster Emissionen. In: 4. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen vom 14. bis 15. März 2006 in Ludwigsburg, Tagungsband
- Heinrich U (1998) Feine und ultrafeine Partikeln. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 58(10):377-378
- Helmers E (2004) Am Dieselmotor scheiden sich die Geister. VDI Nachrichten Nr. 21, 21.05.2004, S. 20
- Herbst L (2004) Bestimmung des PAK-Gehalts von mit Abgaspartikulat belegten Filtern mittels HPLC. Diplomarbeit, Fachbereich Physikalische Technik, Fachhochschule Coburg
- Heywood J B (1988) Internal Combustion Engine Fundamentals. New York, McGraw-Hill Education, 930 Seiten, ISBN 0-07-028637-X
- Hilber T, Ahn E, Mittelbach M, Schmidt E (2005) Experience of truck fleets with biodiesel made from animal fats as compared to rapeseed oil methyl ester. In: 5th International Colloquium Fuels der Technischen Akademie Esslingen vom 12. bis 13. Januar 2005 in Stuttgart, Tagungsband CD-ROM
- Hinds W C (1982) Aerosol technology – properties, behavior and measurement of airborne particles. New York, John Wiley & Sons, 424 Seiten, ISBN 0-471-08726-2

- Hinz T, Linke S, Stein H, Krahel J (2002) Pilotmessung von Fein- und Ultrafeinstäuben in der Tierhaltung. VDI-Berichte 1722:261-274
- Hofer L, Schlatter J, Burtscher H, Czerwinski J, Mayer A (2001) Health effects, measurement and filtration of solid particles emitted from diesel engines. Literaturstudie als Beitrag der Schweiz zum GRPE/PMP Particle Measurement Program, Niederrohrdorf, Schweiz, 107 Seiten
- Jacob I, Krahel J, Gnuschke H (2006) Einsatz der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie bei der Analyse partikelgebundener PAK. Abschlussbericht aus der Fachhochschule Coburg, 67 Seiten
- Jacobson M Z (2001) Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409:695-697
- Jacobson M Z (2002a) Quote by U.S. president George W. Bush on black carbon. Gegendarstellung. [online] zu finden unter <<http://www.stanford.edu/group/efmh/bush/>> [zitiert am 05.02.2004]
- Jacobson M Z (2002b) Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107(D19):ACH16-1-ACH16-22
- Jacobson M Z (2002c) Current and future climate effects of black carbon. In: 6. International ETH Conference on Nanoparticle Measurement vom 19. bis zum 20. August in Zürich, Schweiz, Tagungsunterlagen auf CD-ROM
- Jacobson M Z (2003) The climate response of fossil-fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity. Vorabdruck für *Journal of Geophysical Research* [online] zu finden unter <<http://www.Stanford.edu/group/efmh/jacobson/SootAlb.pdf>> [zitiert am 05.02.2004]
- Jacobson M Z (2006) Effects of externally-through-internally-mixed soot inclusions within clouds and precipitation on global warming. *Journal of Physical Chemistry A*, angenommene (02. Februar 2006) aber noch nicht veröffentlichte Publikation

- Johnson J J, Barron T P (2005) Toxicity, hydrocarbons. [online] zu finden unter: <<http://www.emedicine.com/EMERG/topic873.htm>> [zitiert am 06.04.2006]
- Jonker M T O, Koelmans A A (2002) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: solvent evaluation and indication for sorption mechanism. *Journal of Environmental Science and Technology* 36(19):4107-4113
- Kidoguchi Y, Yang C, Miwa K (2000) Effects of fuel properties on combustion and emission characteristics of a direct-injection diesel engine. SAE-Technical Paper Series 2000-01-1851
- Kitamura T, Ito T, Senda J, Fujimoto H (2001) Detailed chemical kinetic modelling of diesel spray combustion with oxygenated fuels. SAE-Technical Paper Series 2001-01-1262
- Kittelson D B, Arnold M, Watts W F (1999) Review of diesel particulate matter sampling methods. Abschlussbericht University of Minnesota. [online] zu finden unter <<http://www.me.umn.edu/centers/cdr/reports/EPAreport3.pdf>> [zitiert am 28.01.2004]
- Kittelson D, Watts W, Johnson J (2002) Diesel aerosol sampling methodology – CRC E-43. Abschlussbericht University of Minnesota. [online] zu finden unter <<http://www.crcao.com/reports/recentstudies00-02/UMN%20Final%20E-43%20Report.pdf>> [zitiert am 05.03.2004]
- Kleinschek J (2005) Emission tests with synthetic diesel fuels (GTL & BTL) with a modern EURO 4 (EGR) engine. In: 5th International Colloquium Fuels der Technischen Akademie Esslingen vom 12. bis 13. Januar 2005 in Stuttgart, Tagungsband CD-ROM
- Klingenberg H, Lies K-H, Winneke H (1992) Dieselabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. Fortschrittberichte VDI Reihe: 12, Nr. 172, S. 1-21
- KMR-Liste (2005) Liste der krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsfördernden Stoffe. [online] zu finden unter <<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/kmr/kmr.pdf>> [zitiert am 10.02.2006]

- Kohoutek P, Metz N, Richter K (1999) Particulate matter emissions from modern diesel engines , impact of fuel quality and PM-development from road transport in Germany. In: ILSI-Symposium vom 22. Februar 1999 in Hannover, Tagungsband
- Kraft J, Hartung A, Schulze J, Lies K-H (1982) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diluted and undiluted exhaust gas of diesel engines. SAE Technical Paper Series 821219
- Kraftfahrtbundesamt (2006) Fahrzeugzulassungen im Dezember 2005. Pressemitteilung vom 10.01.2006 [online] zu finden unter <<http://www.kraftfahrtbundesamt.de/>> [zitiert am 08.02.2006]
- Krahl J (1993) Bestimmung der Schadstoffemission von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff. Fortschrittberichte VDI Reihe 15: Umwelttechnik Nr. 110, VDI Verlag, Düsseldorf, 113 Seiten, ISBN 3-18-141015-2
- Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Prieger K, Schütt C, Schröder O (1997) Emissionsmessungen von gesetzlich limitierten Komponenten sowie Ruß, Aldehyden, Benzol und Lachgas im Dieselmotorabgas beim Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff, Rapsölmethylester und deren Gemischen mit und ohne Oxidationskatalysator. Abschlussbericht zum Projekt, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Biosystemtechnik, Braunschweig
- Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H-E, Munack A, Schütt C, Schröder O, Walter N, Bünger J, Müller M M, Weigel A (2001) Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. Transactions of the ASAE 44(2):179-191
- Krahl J (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung – Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale -. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 233
- Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2003) Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE Technical Paper Series 2003-01-3199

- Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Herbst L, Kaufmann A, Bünger J (2005) The influence of fuel design on the exhaust gas emissions and health effects. SAE Technical Paper Series 2005-01-3772
- Kweon C-B, Okada S, Foster D E, Bae M-S, Schauer J J (2003) Effect of engine operating conditions on particle-phase organic compounds in engine exhaust of a heavy-duty direct-injection (D.I.) diesel engine. SAE Technical Paper Series 2003-01-0342
- Lämmermann R, Held W (2006) Nutzfahrzeugmotoren und Abgasnachbehandlung im Zielkonflikt zwischen Kundennutzen und Emissionsgesetzgebung. In: 4. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen vom 14. bis 15. März 2006 in Ludwigsburg, Tagungsband
- Lange W W, Richter K, Schlögl H, Siegmund O, Zürner H J (1992) Einfluss der Kraftstoffqualität auf das motorische Verhalten und die Abgasemissionen von Nutzfahrzeug-Dieselmotoren. Motortechnische Zeitschrift (MTZ) 53(10):466-475
- Lapuerta M, Armas O, Ballesteros R, Carmona M (2000) Fuel formulation effects on passenger car diesel engine particulate emissions and composition. SAE Technical Paper Series 2000-01-1850
- Lapuerta M, Armas O, Gómez A (2003) Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. Aerosol Science and Technology 37:369-381
- Larsen R K, Baker J E (2003) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. Journal of Environmental Science and Technology 37(9):1873-1881
- Lee K O, Zhu J, Ciatti S, Yozgatligil A, Choi M Y (2003) Sizes, graphitic structures and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates. SAE-Technical Paper Series 2003-01-3169
- Lenz H P (2004) Am Dieselmotor scheiden sich die Geister. VDI Nachrichten Nr. 21, 21.05.2004, S. 20

Leschonski K (2000) Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmeßtechnik – Von Millimetern zu Nanometern. Manuskript zum gleichnamigen Kursus vom 06. bis 10. November 2000 in Clausthal-Zellerfeld, zweibändige Ausgabe im Ringordner

Levsen K (1988) The analysis of diesel particulate. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 331:467-478

Litzinger T, Stoner M, Hess H, Boehman A (2000) Effects of oxygenated blending compounds on emissions from a turbo-charged direct injection diesel engine. International Journal of Engine Research 1(1):57-70

Lombaert K, Morel S, le Moyne L, Lelievre J, de Maleissye J T, Adam P, Amouroux J (2001) Mineral and organic analysis of diesel soot by TRELIBS, SEM/EDS, ESR and GC/MS: Influence of air/fuel ratio and fuel composition. In : International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment Band 2 : Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment am 09.12.2001 in Lisbon, 801-807

Majewski W A (2001) Combustion in Diesel Engines. - DieselNet Technology Guide. [online]. zu finden unter <<http://www.dieselnet.com/tech/dpm.html>> [zitiert am 11.12.2003, Revision 2001.12]

Majewski W A (2002) Diesel Particulate Matter. - DieselNet Technology Guide. [online] zu finden unter <<http://www.dieselnet.com/tech/dpm.html>> [zitiert am 28.10.2003, Revision 2002.11a]

Majewski W A (2005) Biodiesel. – DieselNet Technology Guide. [online] zu finden unter <http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel.html> [zitiert am 13.05.2006, Revision 2005.10b]

MAN (2007) Homepage [online] zu finden unter <http://www.man-nutzfahrzeuge.de/de/innovationundkompetenz/Umwelt/Euro_45/Euro_45.jsp> [zitiert am 14.01.2007]

Marquardt H, Schäfer S G (1994) Lehrbuch der Toxikologie. Mannheim, Wissenschaftsverlag, 1004 Seiten, ISBN 3-411-16321-6

- Mayer A (2000) VERT – Verminderung der Emissionen von Real-Dieselmotoren im Tunnelbau. Abschlussbericht des Verbundprojektes von Suva, AUVA, TBG und BUWAL. Niederrohrdorf, Schweiz, 327 Seiten
- Mayer A (2001) Particles. Arbeitskreis Partikel-Filter-Systemhersteller (AKPF). [online] zu finden unter <http://www.akpf.org/pub/particle_glossary_2001_10.pdf> [zitiert am 27.01.2004]
- Mayer A C R (2004) Ultraclean diesel exhaust by particle traps. [online] zu finden unter <http://www.akpf.org/pub/2004_mayer_santiago.pdf> [zitiert am 11.10.2004]
- Metz N (2003) Criteria for health effects evaluation of diesel particulate matter. In: 7. International ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles vom 16. bis zum 18. August 2001 in Zürich. Tagungsunterlagen auf CD-ROM
- Mi H H, Lee W J, Chen C B, Yang H H, Wu S J (2000) Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. Chemosphere 41:1783-1790
- Mineraölwirtschaftsverband (2007) Glossar. [online] zu finden unter <http://www.mwv.de/cms/front_content.php?idcat=36#ant_11> [zitiert am 04.05.2007]
- Mitchell K (2000) Effects of fuel properties and source on emissions from five different heavy duty diesel engines. SAE-Technical Paper Series 2000-01-2890
- Mittelbach M, Remschmidt C (2004) Biodiesel – The Comprehensive Handbook. Wien, Boersedruck Ges.m.b.H.; ISBN 3-200-00249-2
- Miyamoto N, Ogawa H, Nabi M N (2000) Approaches to extremely low emissions and efficient diesel combustion with oxygenated fuels. International Journal of Engine Research 1(1):71-85
- Mohr M, Lehmann U (2003) Comparison study of particle measurement systems for future type approval application. Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA). Forschungsbericht Nr. 202779. 156 Seiten

- Mohr M, Lehmann U, Rütter J (2005) Comparison of mass-based and non-mass-based particle measurement systems for ultra-low emissions from automotive sources. *Journal of Environmental Science and Technology* 39(7):2229-2238
- Moisio M (1999) Real time size measurement of combustion aerosols. Doktorarbeit der Tampere University of Technology, 233 Seiten, ISBN 952-15-0328-9
- Mollenhauer K (2002) Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, 1069 Seiten, ISBN 3-540-41239-5
- Munack A, Capan E, Schröder O, Stein H, Krah J (2003) Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselkraftstoff auf limitierte Emissionen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- Munack A, Schröder O, Stein H, Krah J, Bünger J (2003a) Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig
- National Institute of Allergy and Infectious Diseases (2004) Scientists identify genes that regulate allergic responses to diesel fumes. Pressemitteilung. [online] zu finden unter <<http://www.nih.gov/news/pr/jan2004/niid-08.htm>> [zitiert am 30.01.2004]
- Neill W S, Chippior W L, Gülder Ö L, Cooley J, Richardson E K, Mitchell K, Fairbridge C (2000) Influence of fuel aromatics type on the particulate matter and NOx emissions of a heavy-duty diesel engine. SAE Technical Paper Series 2000-01-1856
- Neuroth R, Laskus L, Dahmann D (1999) Interner VDI/DIN-Ringversuch zur Bestimmung von elementarem Kohlenstoff. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 59(3):91-94
- Ogawa H, Miyamoto N, Yagi M (2003) Chemical-kinetic analysis on PAH formation mechanisms of oxygenated fuels. SAE Technical Paper Series 2003-01-3190

Park K, Cao F, Kittelson D B, McMurry P H (2003) Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(3):577-583

Paschek L (2003) VDI/VW-Tagung diskutiert Energieszenarien bis 2050. [online] zu finden unter <<http://www.all4engineers.de/preview.php?alloc=34&back=1&id=357&lng=de>> [zitiert am 28.09.2004]

Peters A (2005) Gesundheitsauswirkungen feiner und ultrafeiner Partikel. In: Partikel-Workshop des Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V. am 25.05.2005 in Wolfsburg, Tagungsband

Postulka A, Lies K-H (1981) Chemical characterization of particulates from diesel-powered passenger cars. SAE Technical Paper Series 810083

Pungs A, Pischinger S, Bäcker H, Lepperhoff G (2000) Analysis of the particle size distribution in the cylinder of a common rail DI diesel engine during combustion and expansion. SAE Technical Paper Series 2000-01-1999

Rakopoulos C D, Hountalas D T, Zannis T C (2004) Theoretical study concerning the effect of oxygenated fuels on DI diesel engine performance and emissions. SAE Technical Paper Series 2004-01-1838

Rakopoulos C D, Hountalas D T, Zannis T C, Levendis Y A (2004a) Operational and environmental evaluation of diesel engines burning oxygen-enriched intake air or oxygen-enriched fuels: A review. SAE Technical Paper Series 2004-01-2924

Richtlinie 88/77/EWG des Rates der Europäischen Union in der Version vom 6. Oktober 2001 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen. Amtsblatt der Europäischen Union, L266

Richtlinie 1999/96/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 13. Dezember 1999 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 88/77/EWG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union, L44

Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 3. März 2003 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren. Amtsblatt der Europäischen Union, L76/10-L76/19

Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor. Amtsblatt der Europäischen Union, L123/42-L123/46

Rothe D, Jacob E (2004) Abgaspartikelmessstechnik der Zukunft. In: 3. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, vom 14. bis 15. September 2004 in Sinsheim, Tagungsband, S. 95-105

Rothe D (2006) Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung. Dissertation, Fakultät für Chemie, Technische Universität München

Sakurai H, Park K, McMurry P H, Zarling D D, Kittelson D B, Ziemann P J (2003) Size-dependent mixing characteristics of volatile and non-volatile components in diesel exhaust aerosols. Journal of Environmental Science and Technology 37(24):5487-5495

Savelle K, Pohjola S, Lappi M, Rantanen L (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM

Schauer C, Niessner R, Pöschl U (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(13):2861-2868

Schindler K-P, Carli S, Schriever U (2003) Wege zur weiteren Reduzierung der Dieselmotoremissionen und deren Messung. In: Technischer Kongress 2003 des VDA am 02. und 03.04.2003 in Wolfsburg, Sonderdruck des Vortrages

Schindler K-P (2005) Feinstaub – Ein Beitrag zur Versachlichung. In: Partikel-Workshop des Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V. am 25.05.2005 in Wolfsburg, Tagungsband

Schriever E (2005) Laboranalysen zur Ermittlung einzelner Partikel-Schadstoffe. In: Partikel-Workshop des Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V. am 25.05.2005 in Wolfsburg, Tagungsband

Schuh H (2002) Die Kunst des lupenreinen Diesels. *Die Zeit* Nr. 50, 05.12.2002, S. 38

Shell (2003) Shell und Qatar Petroleum vereinbaren den Bau der weltweit größten „Gas to Liquids-Anlage. [online] zu finden unter <http://www.shell.com/home/Framework?siteId=de-de&FC2=&FC3=/de-de/html/iwgen/news_and_library/press_releases/2003/qatar_petrolium_gas2liquids_anlage_20102003.html> [zitiert am 25.09.2004]

Shell (2004) V-Power Diesel als zweite Dieselqualität. [online] zu finden unter <http://www.shell.com/home/Framework?siteId=de-de&FC2=&FC3=/de-de/html/iwgen/news_and_library/press_releases/2004/v-power_diesel_launch_04062004.html> [zitiert am 25.09.2004]

Shimpi S A (2003) EPA Protocols for sampling 2007 level diesel exhaust particulate matter and expected concentrations. [online] ACES Workshop, Denver, Colorado, USA, am 06. und 07. November 2003. zu finden unter <<http://www.healtheffects.org/ACES/Shimpi.pdf>> [zitiert am 29.01.2004]

Siegmann K, Siegmann H C (1999) Die Entstehung von Kohlenstoffpartikeln bei der Verbrennung organischer Treibstoffe. Seminar Feinstpartikelemissionen von Verbrennungsmotoren am 12. Oktober 1999 im Haus der Technik in München

Sjöberg M (2001) The Rotating Injector as a Tool for Exploring DI Diesel Combustion and Emissions Formation Processes. Dissertation, Department of Machine Design, Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, ISSN 1400-1179

Stroh K (2004a) Treibhausgase. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. [online] zu finden unter: <http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/treibhaus_2004.pdf> [zitiert am 29.04.2006]

Stroh K (2004b) Ozonschicht und Ozonloch. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz. [online] zu finden unter: <http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/klima/ozonschicht_2004.pdf> [zitiert am 29.04.2006]

Syassen O, Bünger J, Dietrich F, Franke H-U, Krah J, Mousan B, Munack A, Schröder O, Schulze L, Stein H, Tschöke H, Connemann J, Fischer J (2001) Optimierung eines modernen Dieselmotors auf den Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig, Fachhochschule Coburg, Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co. Leer, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universität Göttingen

Total (2004) Aquazole™: Users profiles. [online] zu finden unter <<http://www.aquazole.com/en/04.htm>> [zitiert am 27.01.2004]

TRGS 554 (2001) Dieselmotoremissionen (DME). [online] zu finden unter <<http://www.baua.de/prax/ags/trgs.htm>> [zitiert am 18.02.2004]

Trechow P (2003) Designerkraftstoffe für Autos. VDI Nachrichten Nr. 15, 11.04.2003, S. 29

Tschöke H, Franke H-U (2000) Morphologische Struktur von Partikeln in Abhängigkeit verschiedener Dieselmotorkraftstoffe. In: Tagungsband zum Forum Partikelemissionen 2000 am 20. September 2000 in Darmstadt-Kranichstein. AVL Deutschland GmbH, 35-48

Tschöke H, Franke H-U (2002) Rußpartikeluntersuchungen im Zusammenhang mit der Regeneration von Partikelfiltern. In: Tagungsband zum Forum Partikelemissionen 2002 am 24. und 25. September 2002 in Nürnberg. AVL Deutschland GmbH, 230-241

Tschöke H, Franke H-U, Hojgr M (2002) Abgaskonzept für einen Euro IV-Pkw-DI-Dieselmotor, Teilprojekt: Differenzierte Messungen und Analyse. AKONDIES-Abschlussbericht, Institut für Maschinenmesstechnik und Kolbenmaschinen, Universität Magdeburg, Förderkennzeichen BMBF 19 U 9905 B 2

TSI (2002) Model 3934 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) – Instruction Manual. Revision F. [online] zu finden unter <<http://www.tsi.com/particle/downloads/manuals/1930081f-3934.pdf>> [zitiert am 17.03.2004]

Umweltbundesamt (2001) Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Erich-Schmidt Verlag ISBN 3-503-05973-3

Umweltbundesamt (2003) Entwicklung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC). [online] zu finden unter: <<http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=2548>> [zitiert am 08.02.2006]

Umweltbundesamt (2003a) Dieselfahrzeuge. Pressemitteilung. [online] zu finden unter <<http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dieselfahrzeuge.htm>> [zitiert am 05.02.2004]

Umweltbundesamt (2003b) Future Diesel – Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw – Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Bericht, Berlin, 77 Seiten

UNFCCC (1997) Report of the conference of the parties on its third session, held at Kyoto from 1 to 11 december 1997. [online] zu finden unter <<http://unfccc.int/resource/docs/cop3/07a01.pdf>> [zitiert am 07.10.2004]

VCD Verkehrsclub Deutschland e.V. Weniger Dreck, weniger Schadstoffe – Ökosteuerge-
setz bringt Durchbruch für sauberen Kraftstoff. Pressemitteilung vom 19.12.2002 [online] zu finden unter <<http://www.vcd.org/252.html>> [zitiert am 02.09.2006]

- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004) Auto Jahresbericht 2004. [online] zu finden unter <<http://www.vda.de>> [zitiert am 18.01.2005]
- Vellguth G (1987) Emissionen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe in Schlepper-Dieselmotoren. Grundlagen der Landtechnik 37(6):207-213
- Volkswagen (2006) Grüner wird's nicht – Weniger CO₂-Emissionen durch Kraftstoff aus Biomasse. [online] zu finden unter <<http://www.volkswagen-umwelt.de>> [zitiert am 08.02.2006]
- Warnatz J, Maas U, Dibble R W (2001) Verbrennung - physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, 326 Seiten, ISBN 3-540-42128-9
- Weingartner E, Keller C, Stahel W A, Burtscher H, Baltensperger U (1997) Aerosol emission in a road tunnel. Atmospheric Environment 31(3):451-462
- Welschhof G (1981) Der Ackerschlepper – Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407:11-17
- Westerholm R, Alsberg T E, Frommelin A B, Strandell M E, Winquist U, Grigoriadis V, Ege-
bäck K-E (1988) Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. Journal of Environmental Science and Technology 22:925-930
- Welzbacher U (2003) Dieselmotoremissionen – neue Entwicklungen in Messtechnik und Regelwerk. Die BG (2):54-56
- Wichmann H-E (2002) Dieselruß und andere Feinstäube – Umweltproblem Nr. 1? Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 62(1/2):1-2
- Wichmann H-E (2003) Dieseln ohne Ruß und Reue? – Pro: Partikelfilter erhöhen Lebenserwartung. VDI Nachrichten Nr. 33, 15.08.2003, S. 5
- Wiedensohler A (1988) An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. Journal of Aerosol Science 19(3):387-389

- Wingfors H, Sjödin A, Haglund P, Brorström-Lundén E (2001) Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment* 35(36):6361-6369
- Zannis T C, Hountalas D T, Kouremenos D A (2004) Experimental investigation to specify the effect of oxygenated additive content and type on DI diesel engine performance and emissions. *SAE Technical Paper Series* 2004-01-0097
- Zielinska B, Sagebiel J, Arnott W P, Rogers C F, Kelly K E, Wagner D A, Lighty J S, Sarofim A F, Palmer G (2004) Phase and size distribution polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Journal of Environmental Science and Technology* 38(9):2557-2567

10 Anhang

10.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle 10-1: Kraftstoffkennwerte von Dieselmkraftstoff 1 (DK1)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Cetanzahl	[-]	53
Dichte	kg/m ³	821,8
E 250	Vol.-%	50,0
E 350	Vol.-%	94,0
E 360	Vol.-%	95,5
Flammpunkt	°C	59
CFPP	°C	-14
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,222
Trübungspunkt	°C	-13
Cetanindex	[-]	52,5
Korrosionswirkung	[-]	1
Polyaromatengehalt	Gew.-%	4,9
Schmierfähigkeit	µm	420
Schwefelgehalt	mg/kg	290
Koksrückstand	Gew.-%	0,05
Aschegehalt	Gew.-%	0,001
Wassergehalt	mg/kg	70
Oxidationsstabilität	mg/100 mL	2
Gesamtverschmutzung	Gew.-%	20
organische Chloride	[-]	0

Tabelle 10-2: Kraftstoffkennwerte von Dieselkraftstoff 2 (DK2)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Cetanzahl	[-]	53,6
Dichte	kg/m ³	825,1
E 250	Vol.-%	46,0
E 350	Vol.-%	93,5
E 360	Vol.-%	96,0
Flammpunkt	°C	62,5
CFPP	°C	-27
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,273
Trübungspunkt	°C	-9
Cetanindex	[-]	52,9
Korrosionswirkung	[-]	1
Polyaromatengehalt	Gew.-%	4,9
Chloridgehalt	Gew.-%	0
Schwefelgehalt	mg/kg	41
Koksrückstand	Gew.-%	0,05
Aschegehalt	Gew.-%	0,001
Wassergehalt	mg/kg	20
Oxidationsstabilität	mg/100 mL	2
Gesamtverschmutzung	mg/kg	20
pH-Wert	[-]	6,8
Destillation 95 %	°C	356
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,05

Tabelle 10-3: Kraftstoffkennwerte von Dieselmkraftstoff 3 (DK3)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Cetanzahl	[-]	65,1
Dichte	kg/m ³	827,1
Destillation 50 %	°C	250,9
Destillation 95 %	°C	315,2
Destillation FBP	°C	325,0
Flammpunkt	°C	73,0
CFPP	°C	-23
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,233
Monoaromatengehalt	Gew.-%	17,4
Diaromatengehalt	Gew.-%	3,6
Triaromatengehalt	Gew.-%	1,7
Polyaromatengehalt	Vol.-%	5,3
Aromatengehalt	Gew.-%	22,7
Schwefelgehalt	mg/kg	< 10
Koksrückstand	Gew.-%	0,17
Aschegehalt	Gew.-%	< 0,001
Wassergehalt	mg/kg	65
Oxidationsstabilität	mg/100 mL	0,2
Gesamtverschmutzung	mg/kg	6

Tabelle 10-4: Kraftstoffkennwerte von Dieselkraftstoff 4 (DK4)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Cetanzahl	[-]	54,0
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	833,8
Destillation IBP	°C	204,0
Destillation 10 %	°C	223,9
Destillation 50 %	°C	269,4
Destillation 90 %	°C	325,6
Destillation 95 %	°C	349,6
Destillation FBP	°C	363,4
Flammpunkt	°C	84
CFPP	°C	-18
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,712
Monoaromatengehalt	Gew.-%	20,3
Diaromatengehalt	Gew.-%	4,5
Triaromatengehalt	Gew.-%	< 0,1
Polyzyklengehalt	Gew.-%	4,5
Aromatengehalt	Gew.-%	24,8
Schwefelgehalt	mg/kg	3
Koksrückstand	Gew.-%	< 0,01
Aschegehalt	Gew.-%	< 0,005
Wassergehalt	mg/kg	40
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,00
Oxidationsstabilität	mg/mL	0,003
Wasserstoffgehalt	Gew.-%	13,54
Kohlenstoffgehalt	Gew.-%	86,46
HFRR (wsd 1,4)	µm	374
Heizwert	MJ/kg	43,152

Tabelle 10-5: Kraftstoffkennwerte des synthetischen Dieselmotorkraftstoffes (GTL)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	786,8
Destillation 50 %	°C	299,1
Destillation 95 %	°C	350,6
Destillation FBP	°C	355,7
Flammpunkt	°C	126
CFPP	°C	3
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	3,6
Schwefelgehalt	mg/g	< 2
Koksrückstand	Gew.-%	0,03
Wassergehalt	mg/kg	48
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,039
Oxidationsstabilität	mg/kg	2,2
Gesamtverschmutzung	mg/kg	7

Tabelle 10-6: Kraftstoffkennwerte von schwedischem Dieselmkraftstoff (MK1)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	813,2
kin. Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	1,9023
CFPP	°C	< -37
Schwefelgehalt	mg/kg	< 5
Aschegehalt	Gew.-%	< 0,01
Wassergehalt	mg/kg	29
Monoaromatengehalt	Gew.-%	5,2
Diaromatengehalt	Gew.-%	< 0,1
Tri- und höhere Aromaten	Gew.-%	< 0,1
Polyaromaten	Vol.-%	< 0,02

Tabelle 10-7: Kraftstoffkennwerte von Biodiesel (RME1)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	883
kin. Viskosität bei 40°C	mm ² /s	4,5
Flammpunkt	°C	> 170
CFPP	°C	-14
Wassergehalt	mg/kg	230
Gesamtverschmutzung	mg/kg	< 20
Oxidationsstabilität	h	4,5
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,10
Monoglyceride	Gew.-%	< 0,8
Diglyceride	Gew.-%	< 0,4
Triglyceride	Gew.-%	< 0,4
Freies Glycerin	Gew.-%	0
Gesamtglyceringehalt	Gew.-%	0,15
Iodzahl	g Iod/100 g	114
Phosphorgehalt	mg/kg	2
Alkaligehalt	mg/kg	< 5
Schwefelgehalt	mg/kg	< 10
Koksrückstand	Gew. %	< 0,05
Cetanzahl	[-]	55
Korrosionswirkung	[-]	1
Methanolgehalt	Gew.-%	< 0,3

Tabelle 10-8: Kraftstoffkennwerte von Biodiesel (RME2)

Eigenschaft	Einheit	Resultat
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	883,2
kin. Viskosität bei 40°C	mm ² /s	4,333
Flammpunkt	°C	> 171
CFPP	°C	-15
Wassergehalt	mg/kg	170
Gesamtverschmutzung	mg/kg	2
Oxidationsstabilität	h	8,37
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,132
Monoglyceride	Gew.-%	0,61
Diglyceride	Gew.-%	0,09
Triglyceride	Gew.-%	< 0,01
Freies Glycerin	Gew.-%	< 0,005
Gesamtglyceringehalt	Gew.-%	0,17
Iodzahl	g Iod/100 g	112
Phosphorgehalt	mg/kg	< 1
Alkaligehalt	mg/kg	< 1
Seifengehalt	mg/kg	7
Erdalkaligehalt	mg/kg	< 1
Cetanzahl	[-]	53,6

10.3 Zusätzliche Abbildungen OM 904 LA

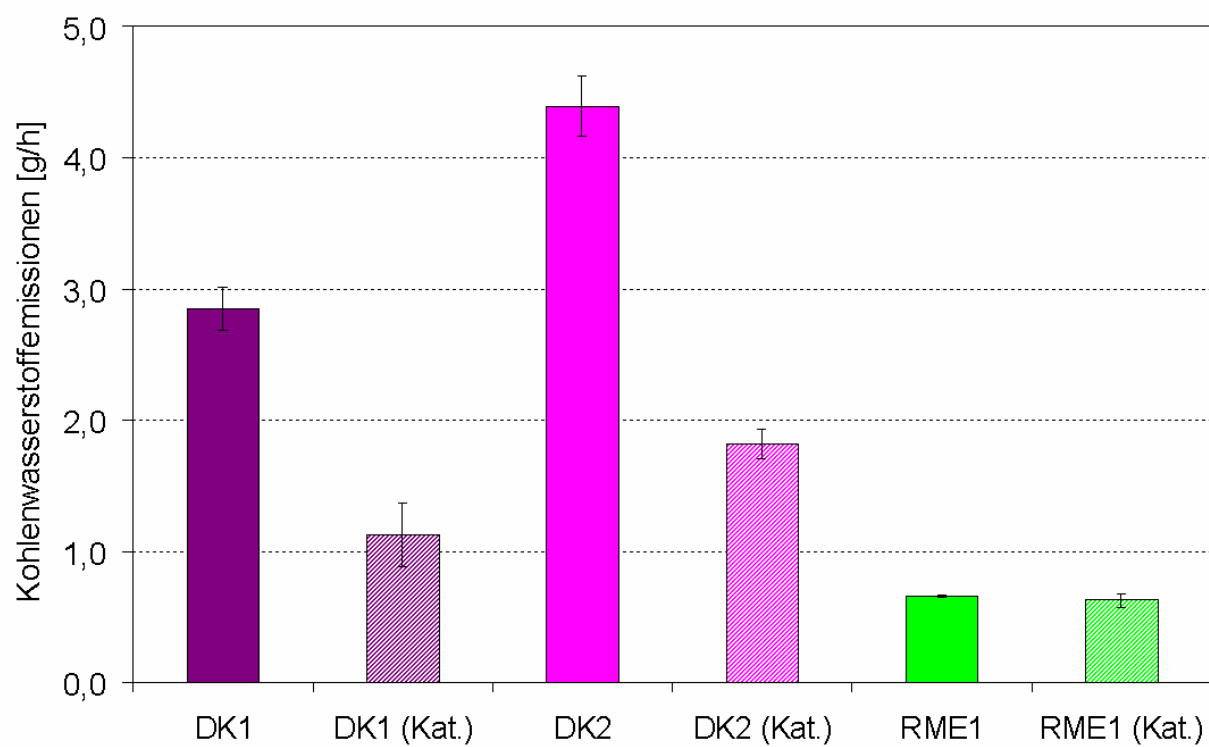


Abbildung 10-1: Kohlenmonoxidemissionen im BP 1,7,13 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

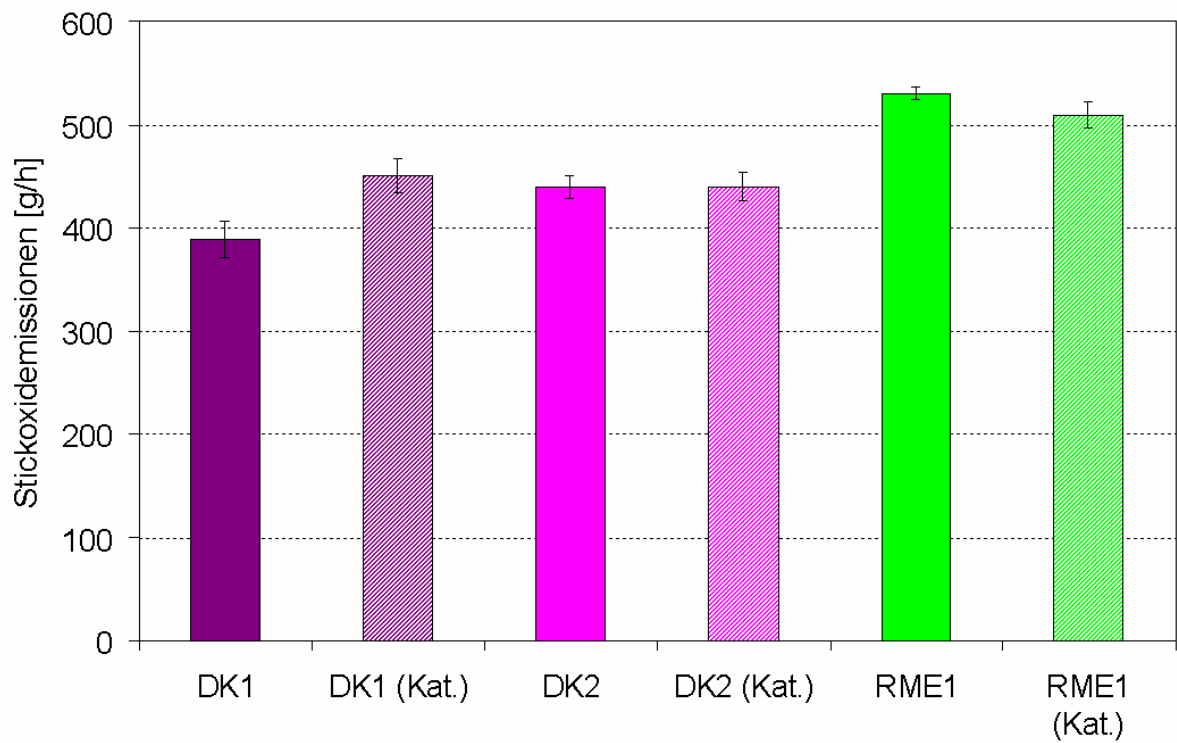


Abbildung 10-2: Stickoxidemissionen im BP 6 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

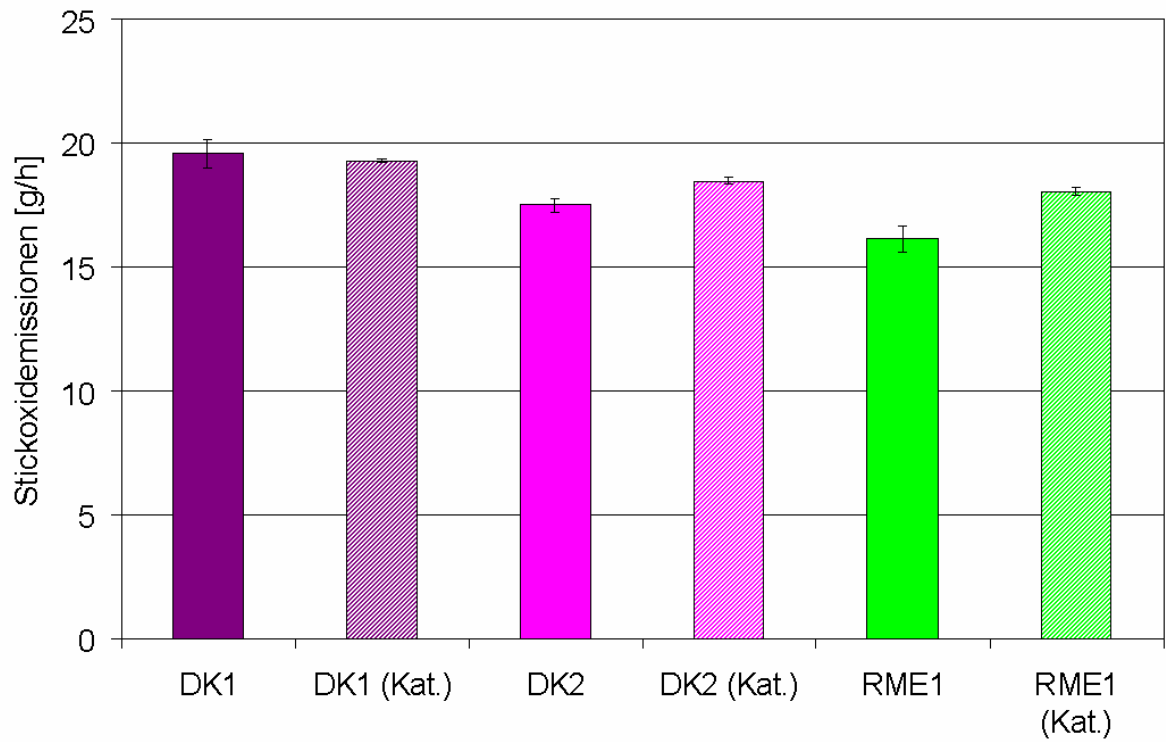


Abbildung 10-3: Stickoxidemissionen im BP 1,7,13 des 13-Stufen-Tests für den OM 904 LA

10.2 PAK-Ergebnisse und HPLC-Methodenparameter

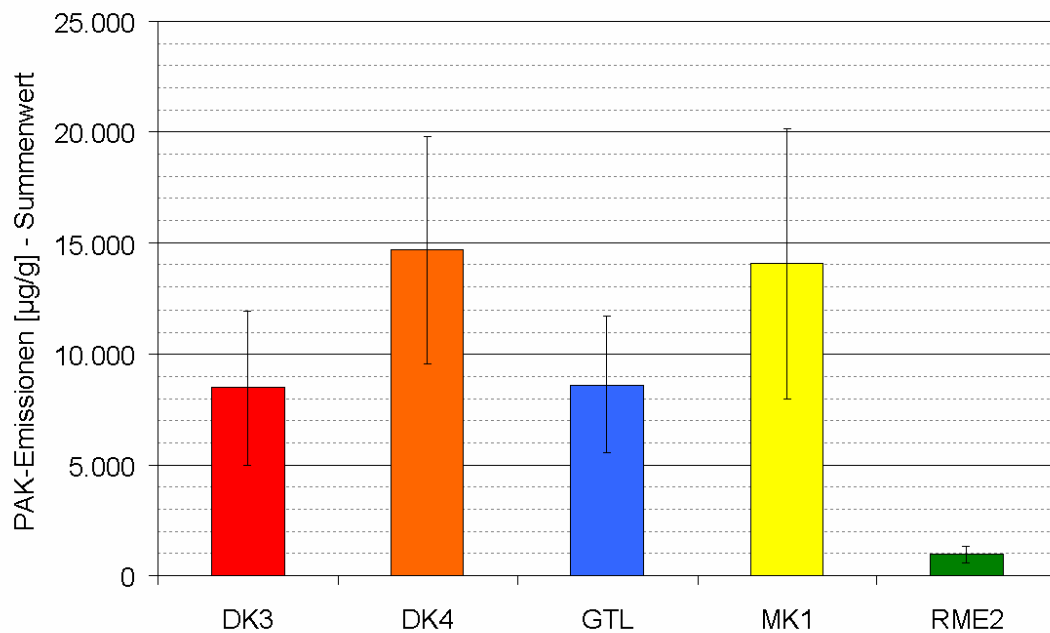


Abbildung 10-4: Aufsummierte PAK-Ergebnisse der fünf Kraftstoffe im ESC-Test (in µg PAK pro g Partikelmasse)

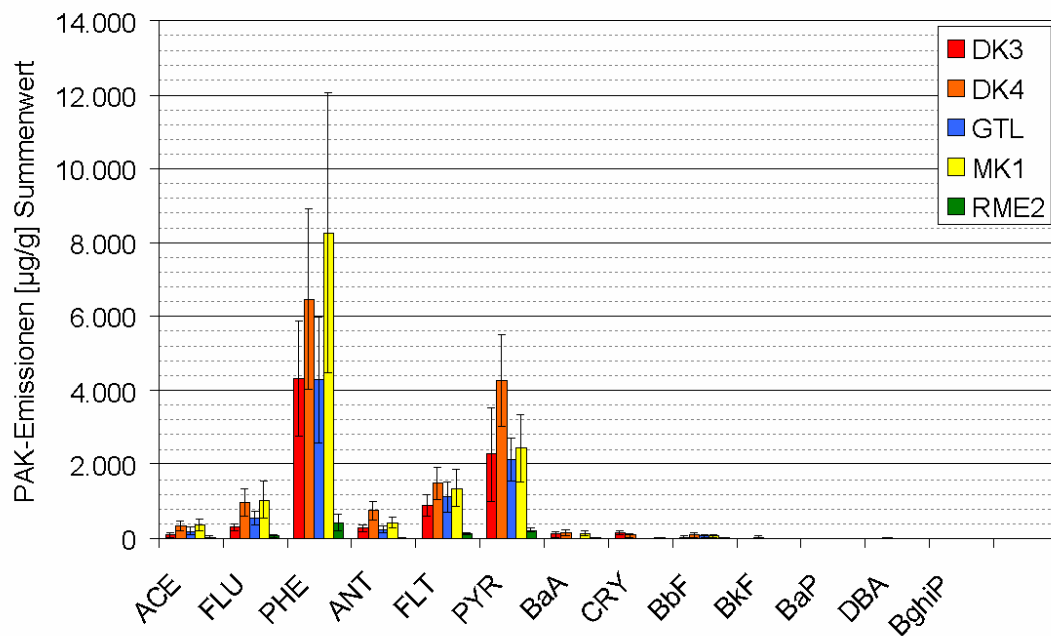


Abbildung 10-5: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test (in µg PAK pro g Partikelmasse)

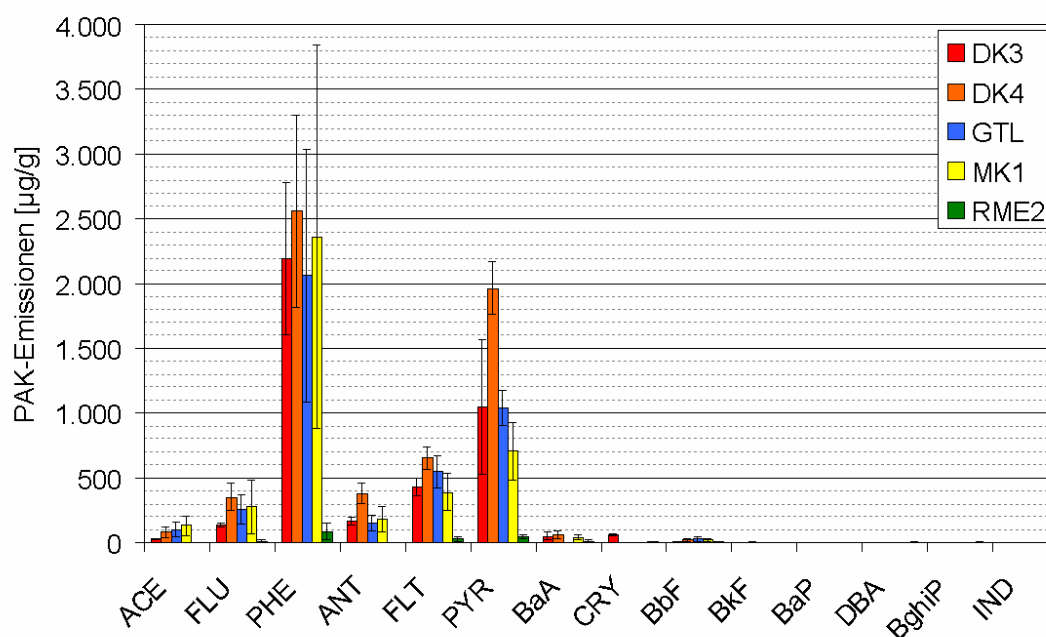


Abbildung 10-6: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test für einen aerodynamischen Durchmesserbereich von 15 bis 60 nm (in µg PAK pro g Partikelmasse)

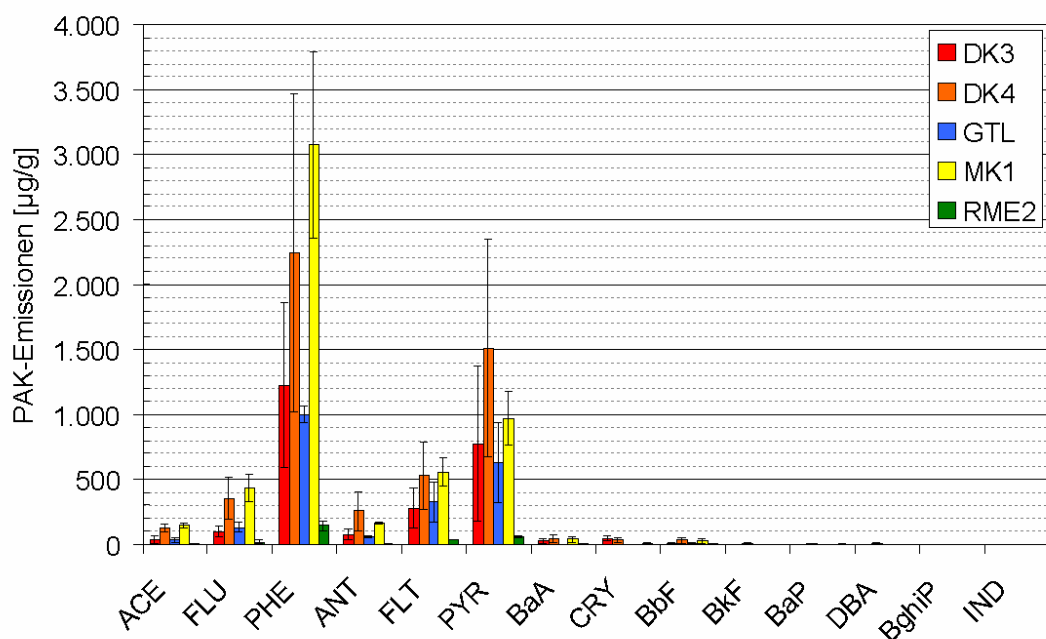


Abbildung 10-7: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test für einen aerodynamischen Durchmesserbereich von 60 bis 125 nm (in µg PAK pro g Partikelmasse)

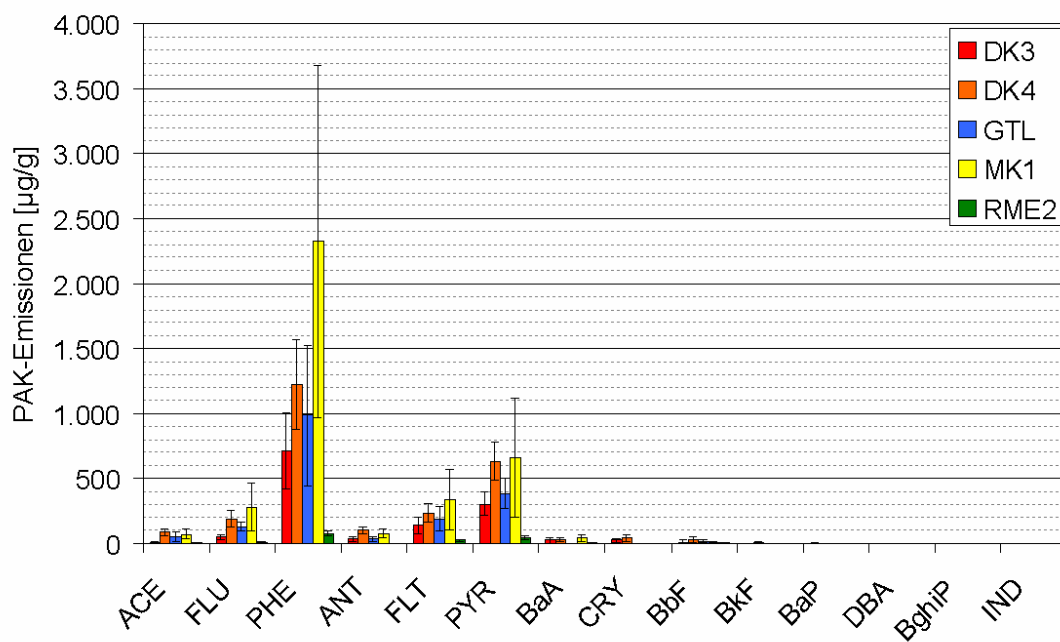


Abbildung 10-8: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test für einen aerodynamischen Durchmesserbereich von 125 bis 1000 nm (in µg PAK pro g Partikelmasse)

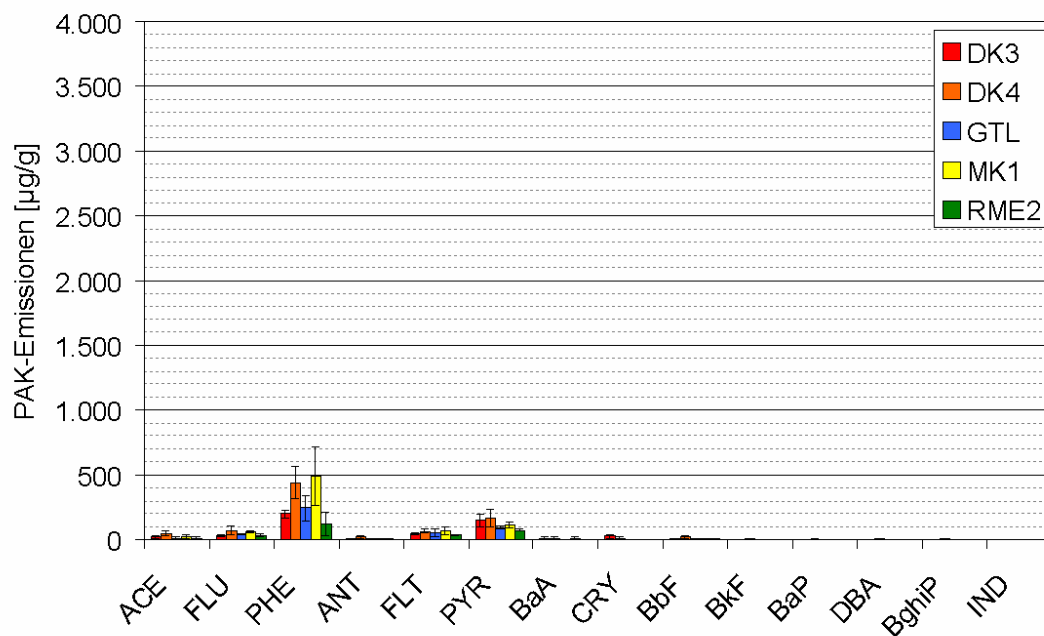


Abbildung 10-9: Aufsummierte PAK-Ergebnisse nach Einzelsubstanzen der fünf Kraftstoffe im ESC-Test für einen aerodynamischen Durchmesserbereich von 1 bis 16 µm (in µg PAK pro g Partikelmasse)

Tabelle 10-9: Wiederfindungen und Nachweisgrenzen¹ für die verschiedenen PAK

PAK	Wiederfindung [%]	Nachweisgrenze [ng/100µL] ¹
Naphthalin	66,7	1,830
Acenaphthen	76,7	0,922
Fluoren	92,0	1,840
Phenanthren	146,8	0,922
Anthracen	94,5	0,184
Fluoranthren	103,6	1,850
Pyren	116,9	0,183
Benz(a)anthracen	100,7	0,907
Chrysen	99,1	1,830
Benzo(b)fluoranthren	95,8	1,830
Benzo(k)fluoranthren	84,1	0,093
Benzo(a)pyren	98,5	0,915
Dibenz(a,h)anthracen	101,8	0,371
Benzo(ghi)perylene	99,9	1,840
Indeno(1,2,3-cd)pyren	100,4	3,640

¹ bestimmt durch Herbst (2004)